

(19) BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND

DEUTSCHES
PATENTAMT

(12) Offenlegungsschrift

(10) DE 43 13 412 A 1

(51) Int. Cl. 5:

C 07 D 239/60

C 07 D 401/12

C 07 C 69/66

C 07 C 309/65

C 07 C 309/73

C 07 D 403/12

C 07 D 405/12

C 07 D 409/12

C 07 D 413/12

C 07 D 417/12

C 07 D 491/048

A 01 N 43/54

(21) Aktenzeichen: P 43 13 412.2
(22) Anmeldetag: 23. 4. 93
(23) Offenlegungstag: 27. 10. 94

// C07D 521/00,251/12,307/54,333/24,213/55,277/30,261/08,233/64,231/12 (C07D 491/048,307/00,239/00)C07D 303/48

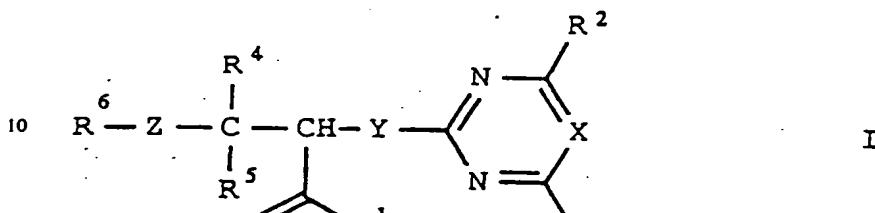
No	références, formules, pages à photocopier, etc	No	classement
	doc.	1	C07D 237/60
	"	2	INF C07D 405/12 + 307B + 239B
	"	3	INF C07D 403/12 + 333B + 239B
	"	4	INF C07D 403/12 + 237B + 213
	"	5	INF C07D 403/12 + 237B + 239B
	"	6	INF C07D 413/12 + 263B + 239B
	"	7	INF C07D 403/12 + 237B + 233
	"	8	INF C07D 403/12 + 239B + 237
9	p 16,17	9	INF C07C 69/708
		10	A01N 43/54

Modèle 350

Beschreibung

3-(Het)aryl-Carbonsäurederivate der allgemeinen Formel I

5



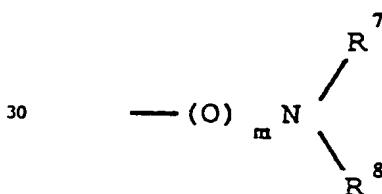
15

in der die Substituenten folgende Bedeutung haben:
R¹

20

- a) Wasserstoff;
- b) eine Succinylimidoxygruppe;
- c) ein über ein Stickstoffatom verknüpfter 5-gliedriger Heteroaromat, enthaltend zwei bis drei Stickstoffatome, welcher ein bis zwei Halogenatome und/oder ein bis zwei der folgenden Reste tragen kann: C₁—C₄-Alkyl, C₁—C₄-Halogenalkyl, C₁—C₄-Alkoxy, C₁—C₄-Halogenalkoxy und/oder C₁—C₄-Alkylthio;
- d) ein Rest

25



35

in dem in für 0 oder 1 steht und R⁷ und R⁸, die gleich oder unterschiedlich sein können, die folgende Bedeutung haben:

Wasserstoff;

C₁—C₈-Alkyl, C₃—C₆-Alkenyl, C₃—C₈-Alkinyl, C₃—C₈-Cycloalkyl wobei diese Reste jeweils ein bis fünf Halogenatome und/oder ein bis zwei der folgenden Gruppen tragen können:

40

C₁—C₄-Alkoxy, C₃—C₆-Alkenyloxy, C₃—C₆-Alkinyloxy, C₁—C₄-Alkylthio, C₃—C₆-Alkenylthio, C₃—C₆-Alkinylthio, C₁—C₄-Halogenalkoxy, C₁—C₄-Alkylcarbonyl, C₃—C₆-Alkenylcarbonyl, C₃—C₆-Alkinylcarbonyl, C₃—C₆-Alkoxy carbonyl, C₃—C₆-Alkenyloxy carbonyl, C₃—C₆-Alkinyloxy carbonyl, Di-C₁—C₄-alkylamino, C₃—C₈-Cycloalkyl, Phenyl, ein oder mehrfach durch Halogen, Nitro, Cyano, C₁—C₄-Alkyl, C₁—C₄-Halogenalkyl, C₁—C₄-Alkoxy, C₁—C₄-Halogenalkoxy oder C₁—C₄-Alkylthio substituiertes Phenyl; Phenyl, das durch einen oder mehrere der folgenden Reste substituiert sein kann: Halogen, Nitro, Cyano, C₁—C₄-Alkyl, C₁—C₄-Halogenalkyl, C₁—C₄-Alkoxy, C₁—C₄-Halogenalkoxy oder C₁—C₄-Alkylthio;

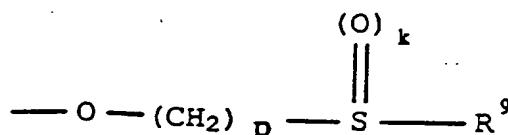
45

R⁷ und R⁸ gemeinsam eine zu einem Ring geschlossene, optionell substituierte C₄—C₇-Alkylenkette oder gemeinsam eine zu einem Ring geschlossene, optionell substituierte C₃—C₆-Alkylenkette mit einem Heteroatoma, ausgewählt aus der Gruppe Sauerstoff, Schwefel oder Stickstoff;

50

e) R¹ ferner eine Gruppe

55



60

in der R⁹ für C₁—C₄-Alkyl, Phenyl, ein- oder mehrfach, z. B. ein- bis dreifach durch Halogen, Nitro, Cyano, C₁—C₄-Alkyl, C₁—C₄-Halogenalkyl, C₁—C₄-Alkoxy, C₁—C₄-Halogenalkoxy oder C₁—C₄-Alkylthio substituiertes Phenyl, C₁—C₄-Halogenalkyl, C₃—C₆-Alkenyl oder C₃—C₆-Alkinyl steht, p die Werte 1, 2, 3 oder 4 und k die Werte 0, 1 oder 2 annehmen;

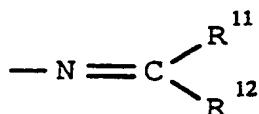
f) bevorzugt einen Rest OR¹⁰, worin R¹⁰ bedeutet:

Wasserstoff, ein Alkalimetallkation, das Äquivalent eines Erdalkalimetallkations, das Ammoniumkation oder ein organisches Ammoniumion;

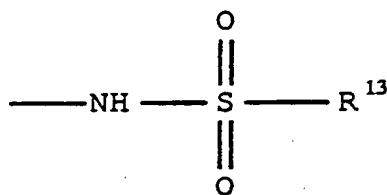
eine C₃—C₈-Cycloalkylgruppe, welche ein bis drei C₁—C₄-Alkylreste tragen kann;

eine C₁—C₈-Alkylgruppe, welche ein bis fünf Halogenatome und/oder einen der folgenden Reste tragen kann;

C_1-C_4 -Alkoxy, C_1-C_4 -Alkylthio, Cyano, C_1-C_4 -Alkylcarbonyl, C_3-C_8 -Cycloalkyl, C_1-C_4 -Alkoxy carbonyl, Phenyl, Phenoxy oder Phenylcarbonyl, wobei die aromatischen Reste ihrerseits jeweils ein bis fünf Halogenatome und/oder ein bis drei der folgenden Reste tragen können: Nitro, Cyano, C_1-C_4 -Alkyl, C_1-C_4 -Halogenalkyl, C_1-C_4 -Alkoxy, C_1-C_4 -Halogenalkoxy und/oder C_1-C_4 -Alkylthio; 5
 eine C_1-C_8 -Alkylgruppe, welche ein bis fünf Halogenatome tragen kann und einen der folgenden Reste trägt: ein 5-gliedriger Heteroaromat, enthaltend ein bis drei Stickstoffatome, oder ein 5-gliedriger Heteroaromat enthaltend ein Stickstoffatom und ein Sauerstoff- oder Schwefelatom, welche ein bis vier Halogenatome und/oder ein bis zwei der folgenden Reste tragen können: Nitro, Cyano, C_1-C_4 -Alkyl, C_1-C_4 -Halogenalkyl, C_1-C_4 -Alkoxy, C_1-C_4 -Halogenalkoxy und/oder C_1-C_4 -Alkylthio; 10
 eine C_2-C_6 -Alkylgruppe, welche in der 2-Position einen der folgenden Reste trägt: C_1-C_4 -Alkoxyimino, C_3-C_6 -Alkenyloxyimino, C_3-C_6 -Halogenalkenyloxyimino oder Benzyloxyimino; 15
 eine C_3-C_6 -Alkenyl- oder eine C_3-C_6 -Alkinylgruppe, wobei diese Gruppen ihrerseits ein bis fünf Halogenatome tragen können; 20
 ein Phenylrest, welcher ein bis fünf Halogenatome und/oder ein bis drei der folgenden Reste tragen kann: Nitro, Cyano, C_1-C_4 -Alkyl, C_1-C_4 -Halogenalkyl, C_1-C_4 -Alkoxy, C_1-C_4 -Halogenalkoxy und/oder C_1-C_4 -Alkylthio; 25
 ein über ein Stickstoffatom verknüpfter 5-gliedriger Heteroaromat, enthaltend ein bis drei Stickstoffatome, welcher ein bis zwei Halogenatome und/oder ein bis zwei der folgenden Reste tragen kann: Nitro, Cyano, C_1-C_4 -Alkyl, C_1-C_4 -Halogenalkyl, C_1-C_4 -Alkoxy, C_1-C_4 -Halogenalkoxy und/oder C_1-C_4 -Alkylthio; R¹⁰ ferner eine Gruppe 30



worin R¹¹ und R¹², die gleich oder verschieden sein können, bedeuten: 35
 C_1-C_8 -Alkyl, C_3-C_6 -Alkenyl, C_3-C_6 -Alkinyl, C_3-C_8 -Cycloalkyl, wobei diese Reste einen C_1-C_4 -Alkoxy-, C_1-C_4 -Alkylthio und/oder einen Phenylrest tragen können; 40
 Phenyl, das durch einen oder mehrere der folgenden Reste substituiert sein kann: Halogen, Nitro, Cyano, C_1-C_4 -Alkyl, C_1-C_4 -Halogenalkyl, C_1-C_4 -Alkoxy, C_1-C_4 -Halogenalkoxy oder C_1-C_4 -Alkylthio; 45
 oder R¹¹ und R¹² bilden gemeinsam eine C_3-C_{12} -Alkylenkette, welche ein bis drei C_1-C_4 -Alkylgruppen tragen kann.
 Besonders bevorzugt steht R¹ für eine Hydroxygruppe oder eine C_1-C_4 -Alkoxygruppe; 50
 g) oder R¹ bildet einen Rest



in dem R¹³ bedeutet: 55
 C_1-C_4 -Alkyl, C_3-C_6 -Alkenyl, C_3-C_6 -Alkinyl, C_3-C_8 -Cycloalkyl, wobei diese Reste einen C_1-C_4 -Alkoxy-, C_1-C_4 -Alkylthio und/oder einen Phenylrest tragen können; 60
 Phenyl, das durch ein bis fünf Halogenatome und/oder einen bis drei der folgenden Reste substituiert sein kann: Halogen, Nitro, Cyano, C_1-C_4 -Alkyl, C_1-C_4 -Halogenalkyl, C_1-C_4 -Alkoxy, C_1-C_4 -Halogenalkoxy oder C_1-C_4 -Alkylthio;

R² Halogen, C_1-C_4 -Alkyl, C_1-C_4 -Halogenalkyl, C_1-C_4 -Alkoxy, C_1-C_4 -Halogenalkoxy oder C_1-C_4 -Alkylthio; 65
 X Stickstoff oder CR¹⁴, wobei R¹⁴ Wasserstoff bedeutet oder zusammen mit R³ eine 3- bis 4-gliedrige Alkylen- oder Alkenylenkette bildet, in der jeweils eine Methylengruppe durch Sauerstoff ersetzt ist; 70
 R³ Halogen, C_1-C_4 -Alkyl, C_1-C_4 -Halogenalkyl, C_1-C_4 -Alkoxy, C_1-C_4 -Halogenalkoxy, C_1-C_4 -Alkylthio oder R³ ist mit R¹⁴ wie oben angegeben zu einem 5- oder 6-gliedrigen Ring verknüpft; 75
 R⁴ Phenyl oder Naphthyl, die durch einen oder mehrere, insbesondere einen bis drei der folgenden Reste substituiert sein können: Halogen, Nitro, Cyano, Hydroxy, Mercapto, Amino, C_1-C_4 -Alkyl, C_1-C_4 -Halogenalkyl, C_1-C_4 -Alkoxy, C_1-C_4 -Halogenalkoxy, C_1-C_4 -Alkylthio, C_1-C_4 -Alkylamino, Di- C_1-C_4 -alkylamino, C_1-C_4 -Alkylcarbonyl oder C_1-C_4 -Alkoxy carbonyl; 80
 ein fünf- oder sechsgliedriger Heteroaromat, enthaltend ein bis drei Stickstoffatome und/oder ein Schwefel- oder Sauerstoffatom, welcher einen oder mehrere der folgenden Reste tragen kann: Halogen, Nitro, Cyano, Hydroxy, Mercapto, Amino, C_1-C_4 -Alkyl, C_1-C_4 -Halogenalkyl, C_1-C_4 -Alkoxy, C_1-C_4 -Halogenalkoxy, C_1-C_4 -Alkylthio, C_1-C_4 -Alkylamino, C_1-C_4 -Dialkylamino, C_1-C_4 -Alkylcarbonyl, C_1-C_4 -Alkoxy carbonyl 85

oder Phenyl;

R⁵ Wasserstoff, C₁—C₄-Alkyl, C₃—C₆-Alkenyl, C₃—C₆-Alkynyl, C₃—C₈-Cycloalkyl, C₁—C₄-Halogenalkyl, C₁—C₄-Alkoxyalkyl, C₁—C₄-Alkylthioalkyl oder Phenyl;

R⁶ C₁—C₈-Alkyl, C₃—C₆-Alkenyl, C₃—C₆-Alkynyl oder C₃—C₈-Cycloalkyl, wobei diese Reste jeweils ein- oder mehrfach substituiert sein können durch: Halogen, Nitro, Cyano, C₁—C₄-Alkoxy, C₃—C₆-Alkenyloxy, C₃—C₆-Alkinyloxy, C₁—C₄-Alkylthio, C₁—C₄-Halogenalkoxy, C₁—C₄-Alkylcarbonyl, C₁—C₄-Alkoxy carbonyl, C₁—C₄-Alkylamino, Di-C₁—C₄-alkylamino, Phenyl, ein- oder mehrfach, z. B. ein bis dreifach durch Halogen, Nitro, Cyano, C₁—C₄-Alkyl, C₁—C₄-Halogenalkyl, C₁—C₄-Alkoxy, C₁—C₄-Halogenalkoxy oder C₁—C₄-Alkylthio substituiertes Phenyl oder Phenoxy;

Y Schwefel oder Sauerstoff oder eine Einfachbindung;

Z Schwefel oder Sauerstoff;

mit der Maßgabe, daß R⁶ nicht unsubstituiertes C₁—C₄-Alkyl bedeutet, wenn R⁴ unsubstituiertes Phenyl, Z Sauerstoff und gleichzeitig R⁵ Methyl oder Wasserstoff bedeuten.

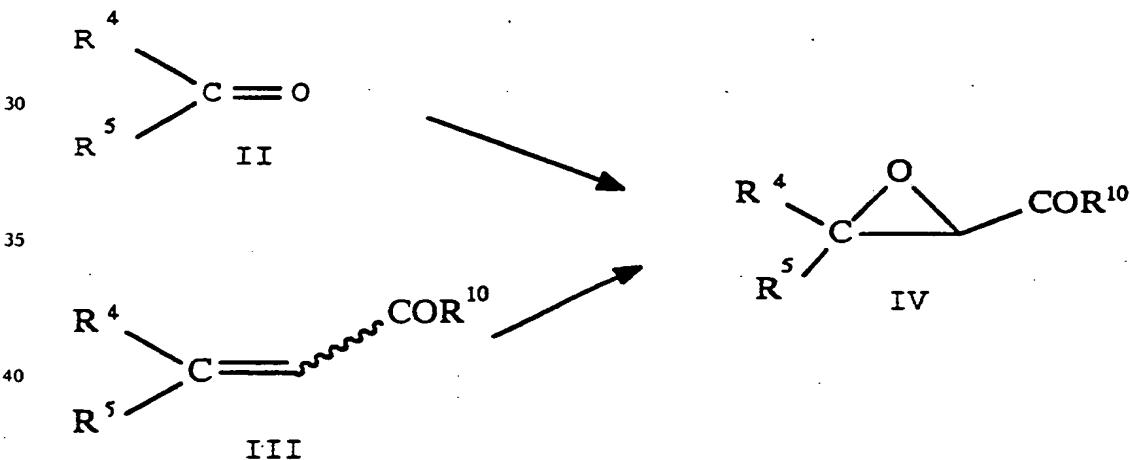
Im Stand der Technik (z. B. EP-A 347 811, EP-A 400 741, EP-A 409 368, EP-A 481 512, EP-A 517 215 und der älteren deutschen Anmeldung P 41 42 570) werden ähnliche Carbonsäurederivate, unter anderem auch 3-Alkoxyderivate beschrieben, jedoch keine, die einen Het(aryl)-Rest in 3-Stellung tragen.

Da die herbizide und/oder bioregulatorische Wirkung und Selektivität der bekannten Verbindungen nicht immer befriedigend ist, lag der Erfolg die Aufgabe zugrunde, Verbindungen mit besserer Selektivität bzw. besserer biologischer Wirkung bereitzustellen.

Es wurde nun gefunden, daß die eingangs definierten 3-(Het)aryl-Carbonsäurederivate ausgezeichnete herbizide und pflanzenwachstumsregulierende Eigenschaften haben.

Die Herstellung der erfundungsgemäßen Verbindungen geht aus von den Epoxiden IV, die man in allgemein bekannter Weise, z. B. wie in J. March, Advanced Organic Chemistry, 2nd ed., 1983, S. 862 und S. 750 beschrieben, aus den Aldehyden bzw. Ketonen II oder den Olefinen III erhält:

25

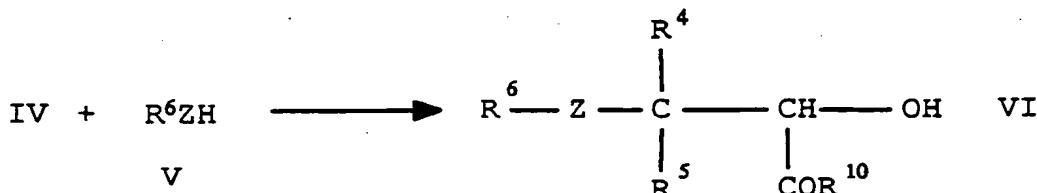


45

3-(Het)aryl-Carbonsäurederivate der allgemeinen Formel VI können hergestellt werden, indem man die Epoxide der allgemeinen Formel IV mit Alkoholen oder Thiolen der allgemeinen Formel V, in der R⁶ und Z die in Anspruch 1 genannte Bedeutung haben, zur Reaktion bringt.

50

55



60

Dazu werden Verbindungen der allgemeinen Formel IV mit einem Überschuß der Verbindungen der Formel V, z. B. 1,2—7, bevorzugt 2—5 Moläquivalenten, auf eine Temperatur von 50—200°C, bevorzugt 80—150°C, erhitzt.

Die Reaktion kann auch in Gegenwart eines Verdünnungsmittels erfolgen. Zu diesem Zweck können sämtliche gegenüber den verwendeten Reagenzien inerte Lösungsmittel verwendet werden.

65

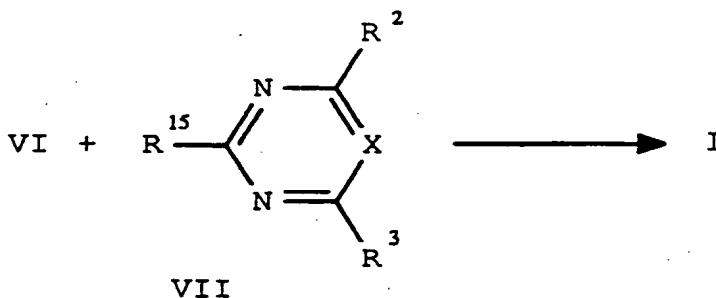
Beispiele für solche Lösungsmittel beziehungsweise Verdünnungsmittel sind Wasser, aliphatische, alicyclische und aromatische Kohlenwasserstoffe, die jeweils gegebenenfalls chloriert sein können, wie zum Beispiel Hexan, Cyclohexan, Petrolether, Ligroin, Benzol, Toluol, Xylol, Methylchlorid, Chloroform, Kohlenstofftetrachlorid, Ethylenchlorid und Trichlorethylen, Ether, wie zum Beispiel Diisopropylether, Dibutylether, Propylenoxid, Diioxan und Tetrahydrofuran, Ketone, wie zum Beispiel Aceton, Methylethylketon, Methylisopropylketon und Methylisobutylketon, Nitrile, wie zum Beispiel Acetonitril und Propionitril, Alkohole, wie zum Beispiel Metha-

nol, Ethanol, Isopropanol, Butanol und Ethylenglycol, Ester, wie zum Beispiel Ethylacetat und Amylacetat, Säureamide, wie zum Beispiel Dimethylformamid und Dimethylacetamid, Sulfoxide und Sulfone, wie zum Beispiel Dimethylsulfoxid und Sulfolan, und Basen, wie zum Beispiel Pyridin.

Die Reaktion wird dabei bevorzugt in einem Temperaturbereich zwischen 0°C und dem Siedepunkt des Lösungsmittels bzw. Lösungsmittelgemisches durchgeführt.

Die Gegenwart eines Reaktionskatalysators kann von Vorteil sein. Als Katalysatoren kommen dabei starke organische und anorganische Säuren sowie Lewissäuren in Frage. Beispiele hierfür sind unter anderem Schwefelsäure, Salzsäure, Trifluoressigsäure, Bortrifluorid-Etherat und Titan(IV)-Alkoholate.

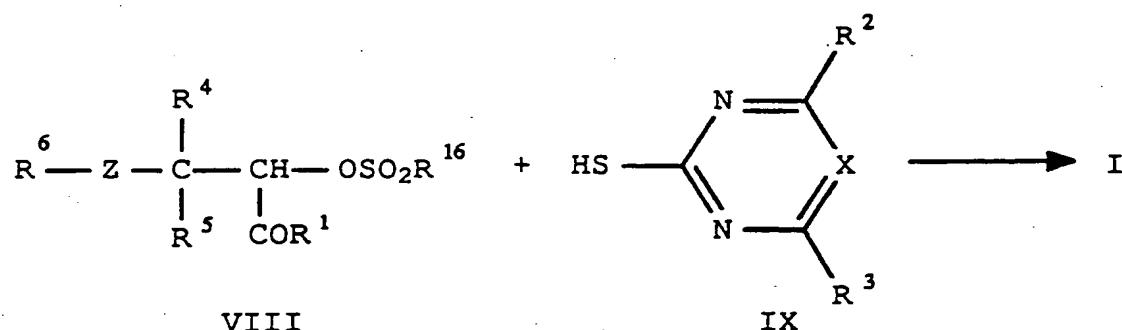
Die erfindungsgemäßen Verbindungen, in denen Y Sauerstoff bedeutet und die restlichen Substituenten die unter der allgemeinen Formel I angegebenen Bedeutung haben, können beispielsweise derart hergestellt werden, daß man die 3-(Het)aryl-Carbonsäurederivate der allgemeinen Formel VI, in denen die Substituenten die angegebene Bedeutung haben, mit Verbindungen der allgemeinen Formel VII,



in der R^{15} Halogen oder $R^{16} \cdot SO_2^-$ bedeutet, wobei R^{16} C_1-C_4 -Alkyl, C_1-C_4 -Halogenalkyl oder Phenyl sein kann, zur Reaktion bringt. Die Reaktion findet bevorzugt in einem der oben genannten inerten Verdünnungsmittel unter Zusatz einer geeigneten Base, d. h. einer Base, die eine Deprotonierung des Zwischenproduktes VI bewirkt, in einem Temperaturbereich von Raumtemperatur bis zum Siedepunkt des Lösungsmittels statt.

Als Base kann ein Alkali- oder Erdalkalimetallhydrid wie Natriumhydrid, Kaliumhydrid oder Calciumhydrid, ein Carbonat wie Alkalimetallcarbonat, z. B. Natrium- oder Kaliumcarbonat, ein Alkali- oder Erdalkalimetallhydroxid wie Natrium- oder Kaliumhydroxid, eine metallorganische Verbindung wie Butyllithium oder ein Alkaliamid wie Lithiumdiisopropylamid dienen.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen, in denen Y Schwefel bedeutet und die restlichen Substituenten die unter der allgemeinen Formel I angegebene Bedeutung haben, können beispielsweise derart hergestellt werden, daß man 3-(Het)aryl-Carbonsäurederivate der allgemeinen Formel VIII, die in bekannter Weise aus Verbindungen der allgemeinen Formel VI erhältlich sind und in denen die Substituenten die oben angegebene Bedeutung haben, mit Verbindungen der allgemeinen Formel IX, in der R^2 , R^3 und X die unter der allgemeinen Formel I angegebene Bedeutung haben, zur Reaktion bringt.



Die Reaktion findet bevorzugt in einem der oben genannten inerten Verdünnungsmittel unter Zusatz einer geeigneten Base, d. h. einer Base, die eine Deprotonierung des Zwischenproduktes IX bewirkt, in einem Temperaturbereich von Raumtemperatur bis zum Siedepunkt des Lösungsmittels statt.

Als Base können neben den oben genannten auch organische Basen wie tertiäre Amine, z. B. Triethylamin, Pyridin, Imidazol oder Diazabicycloundecan dienen.

Verbindungen der Formel I können auch dadurch hergestellt werden, daß man von den entsprechenden Carbonsäuren, d. h. Verbindungen der Formel I, in denen R^1 Hydroxyl bedeutet, ausgeht und diese zunächst auf übliche Weise in eine aktivierte Form wie ein Halogenid, ein Anhydrid oder Imidazolid überführt und dieses dann mit einer entsprechenden Hydroxylverbindung HOR^{10} umsetzt. Diese Umsetzung läßt sich in den üblichen Lösungsmitteln durchführen und erfordert oft die Zugabe einer Base, wobei die oben genannten in Betracht kommen. Diese beiden Schritte lassen sich beispielsweise auch dadurch vereinfachen, daß man die Carbonsäure in Gegenwart eines wasserabspaltenden Mittels wie eines Carbodiimids auf die Hydroxylverbindung einwirken läßt.

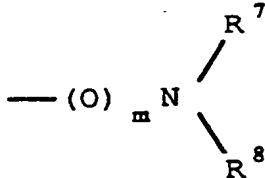
Außerdem können Verbindungen der Formel I auch dadurch hergestellt werden, daß man von den Salzen der entsprechenden Carbonsäuren ausgeht, d. h. von Verbindungen der Formel I, in denen R¹ für OM steht, wobei M ein Alkalimetallkation oder das Äquivalent eines Erdalkalimetallkations sein kann. Diese Salze lassen sich mit vielen Verbindungen der Formel R¹-A zur Reaktion bringen, wobei A eine übliche nucleofuge Abgangsgruppe bedeutet, beispielsweise Halogen wie Chlor, Brom, Iod oder gegebenenfalls durch Halogen, Alkyl oder Halogen-alkyl substituiertes Aryl- oder Alkylsulfonyl wie z. B. Toluolsulfonyl und Methylsulfonyl oder eine andere äquivalente Abgangsgruppe. Verbindungen der Formel R¹-A mit einem reaktionsfähigen Substituenten A sind bekannt oder mit dem allgemeinen Fachwissen leicht zu erhalten. Diese Umsetzung läßt sich in den üblichen Lösungsmitteln durchführen und wird vorteilhaft unter Zugabe einer Base, wobei die oben genannten in Betracht kommen, vorgenommen.

10 Im Hinblick auf die biologische Wirkung sind 3-(Het)aryl-Carbonsäurederivate der allgemeinen Formel I bevorzugt, in denen die Substituenten folgende Bedeutung haben:

R¹

15 a) Wasserstoff;
 b) eine Succinylimidoxygruppe;
 c) ein über ein Stickstoffatom verknüpfter 5-gliedriger Heteroaromat wie Pyrrolyl, Pyrazolyl, Imidazolyl und Triazolyl, welcher ein bis zwei Halogenatome, insbesondere Fluor und Chlor und/oder ein bis zwei der folgenden Reste tragen kann:
 20 C₁-C₄-Alkyl wie Methyl, Ethyl, 1-Propyl, 2-Propyl, 2-Methyl-2-propyl, 2-Methyl-1-propyl, 1-Butyl, 2-Butyl; C₁-C₄-Halogenalkyl, insbesondere C₁-C₂-Halogenalkyl wie beispielsweise Fluormethyl, Difluormethyl, Trifluormethyl, Chlordifluormethyl, Dichlorfluormethyl, Trichlormethyl, 1-Fluorethyl, 2-Fluorethyl, 2,2-Difluorethyl, 2,2,2-Trifluorethyl, 2-Chlor-2,2-difluorethyl, 2,2-Dichlor-2-fluorethyl, 2,2,2-Trichlorethyl und Pentafluorethyl;
 25 C₁-C₄-Halogenalkoxy, insbesondere C₁-C₂-Halogenalkoxy wie Difluormethoxy, Trifluormethoxy, Chlor-difluormethoxy, 1-Fluorethoxy, 2-Fluorethoxy, 2,2-Difluorethoxy, 1,1,2,2-Tetrafluorethoxy, 2,2,2-Trifluorethoxy, 2-Chlor-1,1,2-trifluorethoxy und Pentafluorethoxy, insbesondere Trifluormethoxy;
 30 C₁-C₄-Alkoxy wie Methoxy, Ethoxy, Propoxy, 1-Methylethoxy, Butoxy, 1-Methylpropoxy, 2-Methylpropoxy, 1,1-Dimethylethoxy, insbesondere Methoxy, Ethoxy, 1-Methylethoxy;
 C₁-C₄-Alkylthio wie Methylthio, Ethylthio, Propylthio, 1-Methylethylthio, Butylthio, 1-Methylpropylthio, 2-Methylpropylthio, 1,1-Dimethylethylthio, insbesondere Methylthio und Ethylthio;
 d) R¹ ferner ein Rest

35



40

in dem in für 0 oder 1 steht und R⁷ und R⁸, die gleich oder unterschiedlich sein können, die folgende Bedeutung haben:

45

Wasserstoff
 C₁-C₈-Alkyl, insbesondere C₁-C₄-Alkyl wie oben genannt;
 C₃-C₆-Alkenyl wie 2-Propenyl, 2-Butenyl, 3-Butenyl, 1-Methyl-2-propenyl, 2-Methyl-2-propenyl, 2-Pentenyl, 3-Pentenyl, 4-Pentenyl, 1-Methyl-2-butenyl, 2-Methyl-2-butenyl, 3-Methyl-2-butenyl, 1-Methyl-3-butene, 2-Methyl-3-butene, 3-Methyl-3-butene, 1,1-Dimethyl-2-propenyl, 1,2-Dimethyl-2-propenyl, 1-Ethyl-2-propenyl, 2-Hexenyl, 3-Hexenyl, 4-Hexenyl, 5-Hexenyl, 1-Methyl-2-pentenyl, 2-Methyl-2-pentenyl, 3-Methyl-2-pentenyl, 4-Methyl-2-pentenyl, 3-Methyl-3-pentenyl, 4-Methyl-3-pentenyl, 1-Methyl-4-pentenyl, 2-Methyl-4-pentenyl, 3-Methyl-4-pentenyl, 4-Methyl-4-pentenyl, 1,1-Dimethyl-2-butene, 1,1-Dimethyl-3-butene, 1,2-Dimethyl-2-butene, 1,2-Dimethyl-3-butene, 1,3-Dimethyl-2-butene, 1,3-Dimethyl-3-butene, 2,2-Dimethyl-3-butene, 2,3-Dimethyl-2-butene, 2,3-Dimethyl-3-butene, 1-Ethyl-2-butene, 1-Ethyl-3-butene, 2-Ethyl-2-butene, 2-Ethyl-3-butene, 1,1,2-Trimethyl-2-propenyl, 1-Ethyl-1-methyl-2-propenyl und 1-Ethyl-2-methyl-2-propenyl, insbesondere 2-Propenyl, 2-Butenyl, 3-Methyl-2-butene und 3-Methyl-2-pentenyl;
 C₃-C₆-Alkinyl wie 2-Propinyl, 2-Butinyl, 3-Butinyl, 1-Methyl-2-propinyl, 2-Pentinyl, 3-Pentinyl, 4-Pentinyl, 1-Methyl-3-butinyl, 2-Methyl-3-butinyl, 1-Methyl-2-butinyl, 1,1-Dimethyl-2-propinyl, 1-Ethyl-2-propinyl, 2-Hexinyl, 3-Hexinyl, 4-Hexinyl, 5-Hexinyl, 1-Methyl-2-pentinyl, 1-Methyl-2-pentinyl, 1-Methyl-3-pentinyl, 1-Methyl-4-pentinyl, 2-Methyl-3-pentinyl, 2-Methyl-4-pentinyl, 3-Methyl-4-pentinyl, 4-Methyl-2-pentinyl, 1,1-Dimethyl-2-butinyl, 1,1-Dimethyl-3-butinyl, 1,2-Dimethyl-3-butinyl, 2,2-Dimethyl-3-butinyl, 1-Ethyl-2-butinyl, 1-Ethyl-3-butinyl, 2-Ethyl-2-butinyl und 1-Ethyl-1-methyl-2-propinyl, vorzugsweise 2-Propinyl, 2-Butinyl, 1-Methyl-2-propinyl und 1-Methyl-2-butinyl, insbesondere 2-Propinyl;
 C₃-C₈-Cycloalkyl, wie Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl und Cycloheptyl, Cyclooctyl, wobei diese Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkenyl- und Alkinylgruppen jeweils ein bis fünf Halogenatome, insbesondere

Fluor oder Chlor und/oder ein bis zwei der folgenden Gruppen tragen können:

C_1-C_4 -Alkyl, C_1-C_4 -Alkoxy, C_1-C_4 -Alkylthio, C_1-C_4 -Halogenalkoxy wie vorstehend genannt, C_3-C_6 -Alkenyloxy, C_3-C_6 -Alkenylthio, C_3-C_6 -Alkinyloxy, C_3-C_6 -Alkinylthio, wobei die in diesen Resten vorliegenden Alkenyl- und Alkinylbestandteile vorzugsweise den oben genannten Bedeutungen entsprechen;

C_1-C_4 -Alkylcarbonyl wie insbesondere Methylcarbonyl, Ethylcarbonyl, Propylcarbonyl, 1-Methylethylcarbonyl, Butylcarbonyl, 1-Methylpropylcarbonyl, 2-Methylpropylcarbonyl, 1,1-Dimethylethylcarbonyl;

C_1-C_4 -Aloxycarbonyl wie Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Propyloxycarbonyl, 1-Methylethoxycarbonyl, Butyloxycarbonyl, 1-Methylpropyloxycarbonyl, 2-Methylpropyloxycarbonyl, 1,1-Dimethylethoxycarbonyl;

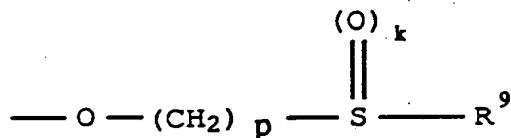
C_3-C_6 -Alkenylcarbonyl, C_3-C_6 -Alkinylcarbonyl, C_3-C_6 -Alkenyloxycarbonyl und C_3-C_6 -Alkinyloxycarbonyl, wobei die Alkenyl- bzw. Alkinylreste vorzugsweise, wie voran stehend im einzelnen aufgeführt, definiert sind;

Phenyl, gegebenenfalls ein- oder mehrfach, z. B. ein- bis dreifach substituiert durch Halogen, Nitro, Cyano, C_1-C_4 -Alkyl, C_1-C_4 -Halogenalkyl, C_1-C_4 -Alkoxy, C_1-C_4 -Halogenalkoxy oder C_1-C_4 -Alkylthio wie beispielsweise 2-Fluorphenyl, 3-Chlorphenyl, 4-Bromphenyl, 2-Methylphenyl, 3-Nitrophenyl, 4-Cyanophenyl, 2-Trifluormethylphenyl, 3-Methoxyphenyl, 4-Trifluorethoxyphenyl, 2-Methylthiophenyl, 2, 4-Dichlorphenyl, 2-Methoxy-3-methylphenyl, 2, 4-Dimethoxyphenyl, 2-Nitro-5-cyanophenyl, 2, 6-Difluorphenyl; Di- C_1-C_4 -Alkylamino wie insbesondere Diinethylamino, Dipropylamino, N-Propyl-N-methylamino, N-Propyl-N-ethylamino, Diisopropylamino, N-Isopropyl-N-methylamino, N-Isopropyl-N-ethylamino, N-Isopropyl-N-propylamino;

R^7 und R^8 ferner Phenyl, das durch einen oder mehrere, z. B. ein bis drei der folgenden Reste substituiert sein kann: Halogen, Nitro, Cyano, C_1-C_4 -Alkyl, C_1-C_4 -Halogenalkyl, C_1-C_4 -Alkoxy, C_1-C_4 -Halogenalkoxy oder C_1-C_4 -Alkylthio wie insbesondere oben genannt;

oder R^7 und R^8 bilden gemeinsam eine zu einem Ring geschlossene, optionell substituierte, z. B. durch C_1-C_4 -Alkyl substituierte C_4-C_7 -Alkylenkette, die ein Heteroatom, ausgewählt aus der Gruppe Sauerstoff, Schwefel oder Stickstoff, enthalten kann wie $-(CH_2)_4-$, $-(CH_2)_5-$, $-(CH_2)_6-$, $-(CH_2)_7-$, $-(CH_2)_2-O-(CH_2)_2-$, $-CH_2-S-(CH_2)_3-$, $-(CH_2)_2-O-(CH_2)_3-$, $-NH-(CH_2)_3-$, $-CH_2-NH-(CH_2)_2-$, $-CH_2-CH=CH-CH_2-$, $-CH=CH-(CH_2)_3-$;

e) R^1 ferner eine Gruppe



30

35

in der k die Werte 0, 1 und 2, p die Werte 1, 2, 3 und 4 annehmen und R^9 für

C_1-C_4 -Alkyl, C_1-C_4 -Halogenalkyl, C_3-C_6 -Alkenyl, C_3-C_6 -Alkinyl oder gegebenenfalls substituiertes Phenyl steht, wie insbesondere oben genannt;

f) R^1 ferner ein Rest OR^{10} , worin R^{10} bedeutet:

Wasserstoff, das Kation eines Alkalimetalls wie Lithium, Natrium, Kalium oder das Kation eines Erdalkalimetalls wie Calcium, Magnesium und Barium oder ein umweltverträgliches organisches Ammonium wie tertiäres C_1-C_4 -Alkylammonium oder das Ammoniumion;

C_3-C_8 -Cycloalkyl wie vorstehend genannt, welches ein bis drei C_1-C_4 -Alkylgruppen tragen kann;

C_1-C_8 -Alkyl wie insbesonders Methyl, Ethyl, Propyl, 1-Methylethyl, Butyl, 1-Methylpropyl, 2-Methylpropyl, 1,1-Diinethyl, Pentyl, 1-Methylbutyl, 2-Methylbutyl, 3-Methylbutyl, 1,2-Dimethylpropyl, 1,1-Dimethylpropyl, 2,2-Dimethylpropyl, 1-Ethylpropyl, Hexyl, 1-Methylpentyl, 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 4-Methylpentyl, 1,2-Dimethylbutyl, 1,3-Dimethylbutyl, 2,3-Dimethylbutyl, 1,1-Dimethylbutyl, 2,2-Dimethylbutyl, 3,3-Dimethylbutyl, 1,1,2-Trimethylpropyl, 1,2,2-Trimethylpropyl, 1-Ethylbutyl, 2-Ethylbutyl, 1-Ethyl-2-methylpropyl, welches ein bis fünf Halogenatome, insbesondere Fluor und Chlor und/oder einen der folgenden Reste tragen kann:

C_1-C_4 -Alkoxy, C_1-C_4 -Alkylthio, Cyano, C_1-C_4 -Alkylcarbonyl, C_3-C_8 -Cycloalkyl, C_1-C_4 -Aloxycarbonyl, Phenyl, Phenoxy oder Phenylcarbonyl, wobei die aromatischen Reste ihrerseits jeweils ein bis fünf

Halogenatome und/oder ein bis drei der folgenden Reste tragen können: Nitro, Cyano, C_1-C_4 -Alkyl, C_1-C_4 -Halogenalkyl, C_1-C_4 -Alkoxy, C_1-C_4 -Halogenalkoxy und/oder C_1-C_4 -Alkylthio, wie insbesondere oben genannt;

eine C_1-C_8 -Alkylgruppe wie vorstehend genannt, welch ein bis fünf Halogenatome, insbesonders Fluor und/oder Chlor tragen kann und einen der folgenden Reste trägt: ein 5-gliedriger Heteroaromat, enthaltend ein bis drei Stickstoffatome, oder ein 5-gliedriger Heteroaromat enthaltend ein Stickstoffatom und ein Sauerstoff- oder Schwefelatom, welcher ein bis vier Halogenatome und/oder ein bis zwei der folgenden Reste tragen kann:

Nitro, Cyano, C_1-C_4 -Alkyl, C_1-C_4 -Halogenalkyl, C_1-C_4 -Alkoxy, Phenyl, C_1-C_4 -Halogenalkoxy und/oder C_1-C_4 -Alkylthio. Insbesondere seien genannt: 1-Pyrazolyl, 3-Methyl-1-pyrazolyl, 4-Methyl-1-pyrazolyl, 3, 5-Dimethyl-1-pyrazolyl, 3-Phenyl-1-pyrazolyl, 4-Phenyl-1-pyrazolyl, 4-Chlor-1-pyrazolyl, 4-Brom-1-pyrazolyl, 1-Imidazolyl, 1-Benzimidazolyl, 1,2,4-Triazol-1-yl, 3-Methyl-1,2,4-triazol-1-yl, 5-Methyl-1,2,4-triazol-1-yl, 1-Benztriazolyl, 3-Isopropylisoxazol-5-yl, 3-Methylisoxazol-5-yl, Oxazol-2-yl, Thiazol-2-yl,

40

45

50

55

60

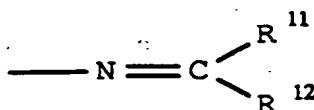
65

5 Imidazol-2-yl, 3-Ethylisoxazol-5-yl, 3-Phenylisoxazol-5-yl, 3-tert.-Butylisoxazol-5-yl;
 eine C₂—C₆-Alkylgruppe, welche in der 2-Position einen der folgenden Reste trägt: C₁—C₄-Alkoxyimino, C₃—C₆-Alkinyloxyimino, C₃—C₆-Halogenalkenyloxyimino oder Benzyloxyimino;
 eine C₃—C₆-Alkenyl- oder eine C₃—C₆-Alkinylgruppe, wobei diese Gruppen ihrerseits ein bis fünf Halogenatome tragen können;

10 R¹⁰ ferner ein Phenylrest, welcher ein bis fünf Halogenatome und/oder ein bis drei der folgenden Reste tragen kann: Nitro, Cyano, C₁—C₄-Alkyl, C₁—C₄-Halogenalkyl, C₁—C₄-Alkoxy, C₁—C₄-Halogenalkoxy und/oder C₁—C₄-Alkylthio, wie insbesondere oben genannt;

15 ein über ein Stickstoffatom verknüpfter 5-gliedriger Heteroaromat, enthaltend ein bis drei Stickstoffatome, welcher ein bis zwei Halogenatome und/oder ein bis zwei der folgenden Reste tragen kann: C₁—C₄-Alkyl, C₁—C₄-Halogenalkyl, C₁—C₄-Alkoxy, Phenyl, C₁—C₄-Halogenalkoxy und/oder C₁—C₄-Alkylthio. Insbesondere seien genannt: 1-Pyrazolyl, 3-Methyl-1-pyrazolyl, 4-Methyl-1-pyrazolyl, 3,5-Dimethyl-1-pyrazolyl, 3-Phenyl-1-pyrazolyl, 4-Phenyl-1-pyrazolyl, 4-Chlor-1-pyrazolyl, 4-Brom-1-pyrazolyl, 1-Imidazolyl, 1-Benzimidazolyl, 1,2,4-Triazol-1-yl, 3-Methyl-1,2,4-triazol-1-yl, 5-Methyl-1,2,4-triazol-1-yl, 1-Benztriazolyl, 3,4-Dichlorimidazol-1-yl;

R¹⁰ ferner ein Gruppe



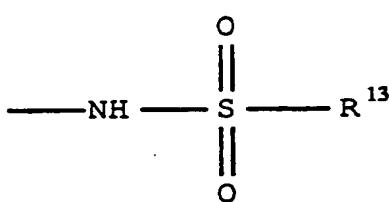
25 worin R¹¹ und R¹², die gleich oder verschieden sein können, bedeuten:

25 C₁—C₈-Alkyl, C₃—C₆-Alkenyl, C₃—C₆-Alkinyl, C₃—C₈-Cycloalkyl, wobei diese Reste einen C₁—C₄-Alkoxy, C₁—C₄-Alkylthio und/oder einen gegebenenfalls substituierten Phenylrest, wie insbesondere vorstehend genannt, tragen können;

30 Phenyl, das durch einen oder mehrere, z. B. einen bis drei der folgenden Reste substituiert sein kann: Halogen, Nitro, Cyano, C₁—C₄-Alkyl, C₁—C₄-Halogenalkyl, C₁—C₄-Alkoxy, C₁—C₄-Halogenalkoxy oder C₁—C₄-Alkylthio wobei diese Reste insbesondere den oben genannten entsprechen;

35 oder R¹¹ und R¹² bilden gemeinsam eine C₃—C₁₂-Alkylenkette, welche ein bis drei C₁—C₄-Alkylgruppen tragen und ein Heteroatom aus der Gruppe Sauerstoff, Schwefel und Stickstoff enthalten kann, wie insbesondere bei R⁷ und R⁸ genannt;

g) R¹ ferner ein Rest



45 worin R¹³ bedeutet:

45 C₁—C₄-Alkyl, C₃—C₆-Alkenyl, C₃—C₆-Alkinyl, C₃—C₈-Cycloalkyl wie insbesondere vorstehend genannt, wobei diese Reste einen C₁—C₄-Alkoxy-, C₁—C₄-Alkylthio- und/oder einen Phenylrest wie oben genannt tragen können;

45 Phenyl, gegebenenfalls substituiert, insbesondere wie vorstehend genannt;

50 R² die bei R¹ im einzelnen genannten C₁—C₄-Alkyl-, C₁—C₄-Halogenalkyl-, C₁—C₄-Alkoxy-, C₁—C₄-Halogenalkoxy-, C₁—C₄-Alkylthiogruppen und Halogenatome bedeutet, insbesondere Chlor, Methyl, Methoxy, Ethoxy, Difluormethoxy, Trifluormethoxy, besonders bevorzugt Methoxy; X Stickstoff oder CR¹⁴, worin

55 R¹⁴ Wasserstoff bedeutet oder zusammen mit R³ eine 4- bis 5-gliedrige Alkylen- oder Alkenylenkette bildet, in der jeweils eine Methylengruppe durch Sauerstoff ersetzt ist wie —CH₂—CH₂—O—, —CH=CH—O—, —CH₂—CH₂—O—, —CH=CH—CH₂O—, insbesondere Wasserstoff und —CH₂—CH₂—O—;

55 R³ die bei R¹ genannten C₁—C₄-Alkyl-, C₁—C₄-Halogenalkyl-, C₁—C₄-Alkoxy-, C₁—C₄-Halogenalkoxy-, C₁—C₄-Alkylthiogruppen und Halogenatome bedeutet, insbesondere Chlor, Methyl, Methoxy, Ethoxy, Difluormethoxy, Trifluormethoxy oder mit R¹⁴ wie oben genannt zu einem 5- oder 6-gliedrigen Ring verknüpft ist, besonders bevorzugt steht R³ für Methoxy;

60 R⁴ ein 5- oder 6-gliedriges Heteroaryl wie Furyl, Thienyl, Pyrryl, Pyrazolyl, Imidazolyl, Triazolyl, Isoxazolyl, Oxazolyl, Isothiazolyl, Thiazolyl, Thiadiazolyl, Pyridyl, Pyrimidinyl, Pyrazinyl, Pyridazinyl, Triazinyl, beispielsweise 2-Furanyl, 3-Furanyl, 2-Thienyl, 3-Thienyl, 3-Isoxazolyl, 4-Isoxazolyl, 5-Isoxazolyl, 3-Isothiazolyl, 4-Isothiazolyl, 5-Isothiazolyl, 2-Oxazolyl, 4-Oxazolyl, 5-Oxazolyl, 2-Thiazolyl, 4-Thiazolyl, 5-Thiazolyl, 2-Imidazolyl, 4-Imidazolyl, 5-Imidazolyl, 2-Pyrrolyl, 3-Pyrrolyl, 3-Pyrazolyl, 4-Pyrazolyl, 5-Pyrazolyl, 2-Pyridyl, 3-Pyridyl, 4-Pyridyl, Oxa-2,4-diazolyl, Oxa-3,4-diazolyl, Thia-2,4-diazolyl, Thia-3,4-diazolyl und Triazolyl, wobei die Heteroaromaten ein bis fünf Halogenatome wie vorstehend genannt, insbesondere Fluor und Chlor und/oder einen

bis drei der folgenden Reste tragen können:

C_1-C_4 -Alkyl, C_1-C_4 -Alkoxy, C_1-C_4 -Alkylthio, Cyano, Nitro, C_1-C_8 -Alkylcarbonyl, C_1-C_8 -Alkoxy, Phenyl, Phenoxy, Phenylcarbonyl wie im allgemeinen und besonderen oben genannt;

R^4 ferner Phenyl oder Naphthyl, die durch einen oder mehrere, z. B. einen bis drei der folgenden substituiert sein können: Halogen, Nitro, Cyano, Hydroxy, Mercapto, Amino, C_1-C_4 -Alkyl, C_1-C_4 -Alkoxy, C_1-C_4 -Halogenalkoxy, C_1-C_4 -Alkylthio, C_1-C_4 -Alkylamino, Di- C_1-C_4 -Alkylcarbonyl, C_1-C_4 -Alkoxycarbonyl, insbesondere wie bei R^7 und R^8 genannt, sowie bei 3-Hydroxyphenyl, 4-Dimethylaminophenyl, 2-Mercaptophenyl, 3-Methoxycarbonylphenyl, 4-Acetoxyphenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 3-Brom-2-naphthyl, 4-Methyl-1-naphthyl, 5-Methoxy-1-naphthyl, 6-Trifluoromethyl-1-naphthyl, 7-Chlor-1-naphthyl, 8-Hydroxy-1-naphthyl;

R^5 Wasserstoff, C_1-C_4 -Alkyl, C_3-C_6 -Alkenyl, C_3-C_6 -Alkinyl, C_3-C_8 -Cycloalkyl, C_1-C_4 -Hydroxyalkyl, C_1-C_4 -Alkylthioalkyl oder Phenyl wie insbesondere vorstehend bei R^4 genannt;

R^6 C_1-C_8 -Alkyl, C_3-C_6 -Alkenyl, C_3-C_6 -Alkinyl oder C_3-C_8 -Cycloalkyl wie insbesondere oben genannt, wobei diese Reste jeweils ein- oder mehrfach substituiert sein können durch: Halogen, Nitro, Cyano, Alkoxy, C_3-C_6 -Alkenyloxy, C_3-C_6 -Alkinyloxy, C_1-C_4 -Alkylthio, C_1-C_4 -Halogenalkoxy, C_1-C_4 -Alkoxycarbonyl, C_1-C_4 -Alkylamino, Di- C_1-C_4 -alkylamino oder gegebenenfalls substituiert oder Phenoxy, wie insbesondere vorstehend genannt;

Y Schwefel, Sauerstoff oder eine Einfachbindung;

Z Schwefel oder Sauerstoff,

mit der Maßgabe, daß R^6 nicht unsubstituiertes C_1-C_4 -Alkyl bedeutet, wenn R^4 unsubstituiertes Sauerstoff und gleichzeitig R^5 Methyl oder Wasserstoff bedeuten.

Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel I, in denen R^2 und R^3 Methoxy und X CF₃. Beispiele für bevorzugte Verbindungen sind in der nachfolgenden Tabelle aufgeführt.

Tabelle

R ¹	R ⁴	R ⁵	R ⁶	R ²	R ³	X	Y	Z
OH	Phenyl	Methyl	Methyl	OCH ₃	OCH ₃	CH	S	S
OH	Phenyl	Methyl	Methyl	OCH ₃	OCH ₃	CH	0	S
OCH ₃	Phenyl	Methyl	Methyl	OCH ₃	OCH ₃	CH	S	S
OH	Phenyl	i-Propyl	Methyl	OCH ₃	OCH ₃	CH	0	S
OCH ₃	2-Fluorophenyl	Ethyl	Methyl	OCH ₃	OCH ₃	CH	0	S
OC ₂ H ₅	3-Chlorophenyl	Propyl	Methyl	OCH ₃	OCH ₃	N	0	S
ON(CH ₃) ₂	4-Bromophenyl	i-Propyl	Methyl	CF ₃	CF ₃	CH	S	0
ON=C(CH ₃) ₂	2-Thienyl	Methyl	Methyl	OCF ₃	OCF ₃	CH	0	S
HNSO ₂ C ₆ H ₅	3-Thienyl	Methyl	Methyl	CH ₃	CH ₃	CH	0	0
NHPhenyl	2-Furyl	Methyl	Methyl	C1	C1	CH	0	0
ONa	3-Furyl	Methyl	Methyl	OCH ₃	-OCH ₂ -CH ₂ -	S	0	0
O-CH ₂ -C≡CH	Phenyl	Ethyl	Ethyl	OCH ₃	CF ₃	CH	0	0
OH	Phenyl	Propyl	Propyl	OCH ₃	OCF ₃	CH	0	S
OCH ₃	Phenyl	i-Propyl	i-Propyl	OCH ₃	CH ₃	S	0	0
OC ₂ H ₅	Phenyl	Methyl	s-Butyl	OCH ₃	C1	CH	0	0
ON(CH ₃) ₂	2-Methylphenyl	Methyl	Methyl	OCH ₃	OCH ₃	CH	0	0
ON(CH ₃) ₂	3-Methoxyphenyl	Methyl	Methyl	OCH ₃	OCH ₃	CH	0	0
ON=C(CH ₃) ₂	4-Nitrophenyl	Methyl	Methyl	CF ₃	CF ₃	N	S	0
NHPhenyl	2-Oxazolyl	Methyl	Methyl	OCF ₃	OCF ₃	N	0	S
ONa	4-Oxazolyl	Methyl	Propen-3-yl					

R ₁	R ₄	R ₅	R ₆	R ₂	R ₃	X	Y	Z
O-CH ₂ -C≡CH	5-Oxazolyl	Methyl	Propin-3-yl	CH ₃	CH ₃	N	O	O
OH	3-Isoxazolyl	Methyl	Cyclopentyl	C ₁	C ₁	N	O	O
OCH ₃	4-Isoxazolyl	Methyl	Cyclohexyl	OCH ₃	-O-CH ₂ -CH ₂ -	O	O	O
OC ₂ H ₅	5-Isoxazolyl	Methyl	Cyclopropylmethyl	OCH ₃	CF ₃	N	O	O
ON(CH ₃) ₂	Phenyl	Methyl	1-Phenylpropin-3-yl	OCH ₃	OCH ₃	N	O	S
ON=C(CH ₃) ₂	2-Hydroxyphenyl	Methyl	Methyl	OCH ₃	CH ₃	N	O	O
ONSO ₂ C ₆ H ₅	3-Trifluormethyl-Methyl	Methyl	OCH ₃	C ₁	N	O	O	O
NH-Phenyl	4-Dimethylamino-Methyl	Methyl	OCH ₃	OCH ₃	CH	S	O	O
ONa	2-Imidazolyl	Ethyl	Methyl	OCH ₃	OCH ₃	CH	S	S
O-CH ₂ -C≡CH	4-Imidazolyl	Propyl	Methyl	OCH ₃	OCH ₃	N	S	S
OH	3-Pyrazolyl	i-Propyl	Methyl	CF ₃	CF ₃	CH	O	S
OCH ₃	4-Pyrazolyl	Methyl	Methyl	OCH ₃	OCH ₃	CH	O	O
OC ₂ H ₅	Phenyl	Methyl	Trifluoroethyl	CH ₃	CH ₃	CH	O	O
ON(CH ₃) ₂	Phenyl	Methyl	Benzyl	C ₁	C ₁	CH	O	O
ON=C(CH ₃) ₂	Phenyl	Methyl	2-Methoxyethyl	OCH ₃	-O-CH ₂ -CH ₂ -	S	O	O
ON=C(CH ₃) ₂	Phenyl	Methyl	3-Methoxycarbonyl-	OCH ₃	CF ₃	N	S	S
			propyl					
NH-Phenyl	2-Pyridyl	Methyl	2-Chlorethyl	OCH ₃	OCH ₃	N	S	S
ONa	3-Pyridyl	Methyl	Methyl	OCH ₃	CH ₃	N	O	O
O-CH ₂ -C≡CH	4-Pyridyl	Methyl	Methyl	OCH ₃	C ₁	N	O	O

Die Verbindungen I bzw. die sie enthaltenden herbiziden Mittel sowie deren umweltverträgliche Salze von Alkalimetallen und Erdalkalimetallen können in Kulturen wie Weizen, Reis und Mais, Soja und Baumwolle, Unkräuter und Schadgräser sehr gut bekämpfen, ohne die Kulturpflanzen zu schädigen, ein Effekt, der vor allem auch bei niedrigen Aufwandmengen auftritt.

Sie können beispielsweise in Form von direkt versprühbaren Lösungen, Pulvern, Suspensionen, auch hochprozentigen wäßrigen, öligen oder sonstigen Suspensionen oder Dispersionen, Emulsionen, Öldispersionen, Pasten, Stäubemitteln, Streumitteln oder Granulaten durch Versprühen, Vernebeln, Verstäuben, Verstreuen oder Gießen angewendet werden. Die Anwendungsformen richten sich nach den Verwendungszwecken; sie sollten in jedem Fall möglichst die feinste Verteilung der erfundungsgemäßen Wirkstoffe gewährleisten.

Die Verbindungen I eignen sich allgemein zur Herstellung von direkt versprühbaren Lösungen, Emulsionen, Pasten oder Öldispersionen. Als inerte Zusatzstoffe kommen u. a. Mineralölfraktionen von mittlerem bis hohem Siedepunkt, wie Kerosin oder Dieselöl, ferner Kohlenteeröle sowie Öle pflanzlichen oder tierischen Ursprungs, aliphatische, cyclische und aromatische Kohlenwasserstoffe, z. B. Toluol, Xylol, Paraffin, Tetrahydronaphthalin, alkylierte Naphthaline oder deren Derivate, Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol, Cyclohexanol, Cyclohexanon, Chlorbenzol, Isophoron oder stark polare Lösungsmittel, wie N,N-Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid, N-Methylpyrrolidon oder Wasser in Betracht.

Wäßrige Anwendungsformen können aus Emulsionskonzentraten, Dispersionen, Pasten, netzbaren Pulvern oder wasserdispergierbaren Granulaten durch Zusatz von Wasser bereitet werden. Zur Herstellung von Emulsionen, Pasten oder Öldispersionen können die Substrate als solche oder in einem Öl oder Lösungsmittel gelöst, mittels Netz-, Haft-, Dispergier- oder Emulgiermittel in Wasser homogenisiert werden. Es können aber auch aus wirksamer Substanz, Netz-, Haft-, Dispergier- oder Emulgiermittel und eventuell Lösungsmittel oder Öl bestehende Konzentrate hergestellt werden, die zur Verdünnung mit Wasser geeignet sind.

Als oberflächenaktive Stoffe kommen die Alkali-, Erdalkali-, Ammoniumsalze von aromatischen Sulfonsäuren, z. B. Lignin-, Phenol-, Naphthalin- und Dibutynaphthalinsulfonsäure, sowie von Fettsäuren, Alkyl- und Alkyarylsulfonaten, Alkyl-, Laurylether- und Fettalkoholsulfaten, sowie Salze sulfatierter Hexa-, Hepta- und Octadecanolen, sowie von Fettalkoholglykether, Kondensationsprodukte von sulfoniertem Naphthalin und seiner Derivate mit Formaldehyd, Kondensationsprodukte des Naphthalins bzw. der Naphthalinsulfonsäuren mit Phenol und Formaldehyd, Polyoxyethylenoctylphenolether, ethoxyliertes Isooctyl-, Octyl- oder Nonylphenol, Alkylphenol-, Tributylphenylpolyglykether, Alkylarylpolyetheralkohole, Isotridecylalkohol, Fettalkoholethylenoxid-Kondensate, ethoxyliertes Rizinusöl, Polyoxyethylenalkylether oder Polyoxypropylene, Laurylalkoholpolyglyketheracetat, Sorbitester, Lignin-Sulfitablaugen oder Methylcellulose in Betracht.

Pulver-, Streu- und Stäubemittel können durch Mischen oder gemeinsames Vermahlen der wirksamen Substanzen mit einem festen Trägerstoff hergestellt werden.

Granulate, z. B. Umhüllungs-, Imprägnierungs- und Homogengranulat können durch Bindung der Wirkstoffe an feste Trägerstoffe hergestellt werden. Feste Trägerstoffe sind Mineralerden wie Kieselsäuren, Kieselgele, Silikate, Talkum, Kaolin, Kalkstein, Kalk, Kreide, Bolum, Löß, Ton, Dolomit, Diatomeenerde, Calcium- und Magnesiumsulfat, Magnesiumoxid, gemahlene Kunststoffe, Düngemittel, wie Ammoniumsulfat, Ammoniumphosphat, Ammoniumnitrat, Harnstoffe und pflanzliche Produkte, wie Getreidemehl, Baumrinden-, Holz- und Nußschalenmehl, Cellulosepulver oder andere feste Trägerstoffe.

Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,01 und 95 Gew.%, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90 Gew.%, Wirkstoff. Die Wirkstoffe werden dabei in einer Reinheit von 90 bis 100%, vorzugsweise 95 bis 100% (nach NMR-Spektrum) eingesetzt.

Beispiele für Formulierungen sind:

I. 20 Gewichtsteile der Verbindung Nr. 2.1 werden in einer Mischung gelöst, die aus 80 Gewichtsteinen alkyliertem Benzol, 10 Gewichtsteinen des Anlagerungsproduktes von 8 bis 10 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ölsäure-N-monoethanolamid, 5 Gewichtsteinen Calciumsalz der Dodecylbenzolsulfonsäure und 5 Gewichtsteinen des Anlagerungsproduktes von 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ricinusöl besteht. Durch Ausgießen und feines Verteilen der Lösung in 100 000 Gewichtsteinen Wasser erhält man eine wäßrige Dispersion, die 0,02 Gew.% des Wirkstoffs enthält.

II. 20 Gewichtsteile der Verbindung Nr. 2.1 werden in einer Mischung gelöst, die aus 40 Gewichtsteinen Cyclohexanon, 30 Gewichtsteinen Isobutanol, 20 Gewichtsteinen des Anlagerungsproduktes von 7 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Isooctylphenol und 10 Gewichtsteinen des Anlagerungsproduktes von 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ricinusöl besteht. Durch Eingießen und feines Verteilen der Lösung in 100 000 Gewichtsteinen Wasser erhält man eine wäßrige Dispersion, die 0,02 Gew.% des Wirkstoffs enthält.

III. 20 Gewichtsteile des Wirkstoffs Nr. 2.1 werden in einer Mischung gelöst, die aus 25 Gewichtsteinen Cyclohexanon, 65 Gewichtsteinen einer Mineralölfraktion vom Siedepunkt 210 bis 280°C und 10 Gewichtsteinen des Anlagerungsproduktes von 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ricinusöl besteht. Durch Eingießen und feines Verteilen der Lösung in 100 000 Gewichtsteinen Wasser erhält man eine wäßrige Dispersion, die 0,02 Gew.% des Wirkstoffs enthält.

IV. 20 Gewichtsteile des Wirkstoffs Nr. 2.1 werden mit 3 Gewichtsteinen des Natriumsalzes der Diisobutyl-naphthalin- α -sulfonsäure, 17 Gewichtsteinen des Natriumsalzes einer Ligninsulfonsäure aus einer Sulfit-Ablaage und 60 Gewichtsteinen pulverförmigem Kieselsäuregelpulver gut vermischt und in einer Hammermühle vermahlen. Durch feines Verteilen der Mischung in 20 000 Gewichtsteinen Wasser erhält man eine Spritzbrühe, die 0,1 Gew.% des Wirkstoffs enthält.

V. 3 Gewichtsteile des Wirkstoffs Nr. 2.1 werden mit 97 Gewichtsteinen feinteiligem Kaolin vermischt. Man erhält auf diese Weise ein Stäubemittel, das 3 Gew.% des Wirkstoffs enthält.

VI. 20 Gewichtsteile des Wirkstoffs Nr. 2.1 werden mit 2 Gewichtsteinen Calciumsalz der Dodecylbenzolsulfonsäure, 8 Gewichtsteinen Fettalkohol-polyglykether, 2 Gewichtsteinen Natriumsalz eines Phenol-Harnstoff-Formaldehyd-Kondensates und 68 Gewichtsteinen eines paraffinischen Mineralöls innig vermischt. Man erhält eine stabile ölige Dispersion.

Die Applikation kann im Vorauflauf- oder im Nachauflaufverfahren erfolgen. Sind die Wirkstoffe für gewisse Kulturpflanzen weniger verträglich, so können Ausbringungstechniken angewandt werden, bei welchen die herbiziden Mittel mit Hilfe der Spritzgeräte so gespritzt werden, daß die Blätter der empfindlichen Kulturpflanzen nach Möglichkeit nicht getroffen werden, während die Wirkstoffe auf die Blätter darunter wachsender unerwünschter Pflanzen oder die unbedeckte Bodenfläche gelangen (post-directed, lay-by).

Die Aufwandmengen an Wirkstoff betragen je nach Bekämpfungsziel, Jahreszeit, Zielpflanzen und Wachstumsstadium 0,001 bis 5 kg/ha, vorzugsweise 0,01 bis 2 kg/ha aktive Substanz (a.S.).

In Anbetracht der Vielseitigkeit der Applikationsmethoden können die erfundungsgemäßen Verbindungen bzw. sie enthaltende Mittel noch in einer weiteren Zahl von Kulturpflanzen zur Beseitigung unerwünschter Pflanzen eingesetzt werden. In Betracht kommen beispielsweise folgende Kulturen:

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

	Botanischer Name	Deutscher Name
5	<i>Allium cepa</i>	Küchenzwiebel
	<i>Ananas comosus</i>	Ananas
	<i>Arachis hypogaea</i>	Erdnuß
	<i>Asparagus officinalis</i>	Spargel
	<i>Beta vulgaris</i> spp. <i>altissima</i>	Zuckerrübe
10	<i>Beta vulgaris</i> spp. <i>rapa</i>	Futterrübe
	<i>Brassica napus</i> var. <i>napus</i>	Raps
	<i>Brassica napus</i> var. <i>napobrassica</i>	Kohlrübe
	<i>Brassica rapa</i> var. <i>silvestris</i>	Rübsen
15	<i>Camellia sinensis</i>	Teestrauch
	<i>Carthamus tinctorius</i>	Saflor — Färberdistel
	<i>Carya illinoensis</i>	Pekanußbaum
	<i>Citrus limon</i>	Zitrone
	<i>Citrus sinensis</i>	Apfelsine, Orange
20	<i>Coffea arabica</i> (<i>Coffea canephora</i> , <i>Coffea liberica</i>)	Kaffee
	<i>Cucumis sativus</i>	Gurke
	<i>Cynodon dactylon</i>	Bermudagrass
	<i>Daucus carota</i>	Möhre
	<i>Elaeis guineensis</i>	Ölpalme
	<i>Fragaria vesca</i>	Erdbeere
25	<i>Glycine max</i>	Sojabohne
	<i>Gossypium hirsutum</i> (<i>Gossypium arboreum</i> , <i>Gossypium herbaceum</i> , <i>Gossypium vitifolium</i>)	Baumwolle
	<i>Helianthus annuus</i>	Sonnenblume
30	<i>Hevea brasiliensis</i>	Parakautschukbaum
	<i>Hordeum vulgare</i>	Gerste
	<i>Humulus lupulus</i>	Hopfen
	<i>Ipomoea batatas</i>	Süßkartoffeln
	<i>Juglans regia</i>	Walnussbaum
35	<i>Lens culinaris</i>	Linse
	<i>Linum usitatissimum</i>	Faserlein
	<i>Lycopersicon lycopersicum</i>	Tomate
	<i>Malus</i> spp.	Apfel
40	<i>Manihot esculenta</i>	Maniok
	<i>Medicago sativa</i>	Luzerne
	<i>Musa</i> spp.	Obst- und Mehlbanane
	<i>Nicotiana tabacum</i> (<i>N. rustica</i>)	Tabak
	<i>Olea europaea</i>	Ölbaum
45	<i>Oryza sativa</i>	Reis
	<i>Phaseolus lunatus</i>	Mondbohne
	<i>Phaseolus vulgaris</i>	Buschbohne
	<i>Picea abies</i>	Rotfichte
	<i>Pinus</i> spp.	Kiefer
50	<i>Pisum sativum</i>	Gartenerbse
	<i>Prunus avium</i>	Süßkirsche
	<i>Prunus persica</i>	Pfirsich
	<i>Pyrus communis</i>	Birne
55	<i>Ribes sylvestre</i>	Rote Johannisbeere
	<i>Ricinus communis</i>	Rizinus
	<i>Saccharum officinarum</i>	Zuckerrohr
	<i>Secale cereale</i>	Roggen
	<i>Solanum tuberosum</i>	Kartoffel
60	<i>Sorghum bicolor</i> (<i>S. vulgare</i>)	Mohrenhirse
	<i>Theobroma cacao</i>	Kakaobaum
	<i>Trifolium pratense</i>	Rotklee
	<i>Triticum aestivum</i>	Weizen
	<i>Triticum durum</i>	Hartweizen
65	<i>Vicia faba</i>	Pferdebohnen
	<i>Vitis vinifera</i>	Weinrebe
	<i>Zea mays</i>	Mais

Die Verbindungen der Formel I können praktisch alle Entwicklungsstadien einer Pflanze verschiedenartig beeinflussen und werden deshalb als Wachstumsregulatoren eingesetzt. Die Wirkungsvielfalt der Pflanzenwachstumsregulatoren hängt ab vor allem

- a) von der Pflanzenart und -Sorte,
- b) vom Zeitpunkt der Applikation, bezogen auf das Entwicklungsstadium der Pflanze und von der Jahreszeit,
- c) von dem Applikationsort und -verfahren (z. B. Samenbeize, Bodenbehandlung, Blattapplikation oder Stamminjektion bei Bäumen)
- d) von klimatischen Faktoren, z. B. Temperatur, Niederschlagsmenge, außerdem auch Tageslänge und Lichtintensität,
- e) von der Bodenbeschaffenheit (einschließlich Düngung),
- f) von der Formulierung bzw. Anwendungsform des Wirkstoffs und schließlich
- g) von der angewendeten Konzentration der aktiven Substanz.

Aus der Reihe der verschiedenartigen Anwendungsmöglichkeiten der Pflanzenwachstumsregulatoren der Formel I im Pflanzenanbau, in der Landwirtschaft und im Gartenbau, werden einige nachstehend erwähnt.

A. Mit den erfundungsgemäß verwendbaren Verbindungen lässt sich das vegetative Wachstum der Pflanzen stark hemmen, was sich insbesondere in einer Reduzierung des Längenwachstums äußert.

Die behandelten Pflanzen weisen demgemäß einen gedrungenen Wuchs aus; außerdem ist eine dunklere Blattfärbung zu beobachten.

Als vorteilhaft für die Praxis erweist sich eine verminderte Intensität des Wachstums von Gräsern sowie lageranfälligen Kulturen wie Getreide, Mais, Sonnenblumen und Soja. Die dabei verursachte Halmverkürzung und Halmverstärkung verringern oder beseitigen die Gefahr des "Lagerns" (des Umknickens) von Pflanzen unter ungünstigen Witterungsbedingungen vor der Ernte.

Wichtig ist auch die Anwendung von Wachstumsregulatoren zur Hemmung des Längenwachstums und zur zeitlichen Veränderung des Reifeverlaufs bei Baumwolle. Damit wird ein vollständig mechanisiertes Beeren-ten dieser wichtigen Kulturpflanze ermöglicht.

Bei Obst- und anderen Bäumen lassen sich mit den Wachstumsregulatoren Schnittkosten einsparen. Außerdem kann die Alternanz von Obstbäumen durch Wachstumsregulatoren gebrochen werden.

Durch Anwendung von Wachstumsregulatoren kann auch die seitliche Verzweigung der Pflanzen vermehrt oder gehemmt werden. Daran besteht Interesse, wenn z. B. bei Tabakpflanzen die Ausbildung von Seitentrieben (Geiztrieben) zugunsten des Blattwachstums gehemmt werden soll.

Mit Wachstumsregulatoren lässt sich beispielsweise bei Winterraps auch die Frostresistenz erheblich erhöhen. Dabei werden einerseits das Längenwachstum und die Entwicklung einer zu üppigen (und dadurch besonders frostanfälligen) Blatt- bzw. Pflanzenmasse gehemmt. Andererseits werden die jungen Rapspflanzen nach der Aussaat und vor dem Einsetzen der Winterfröste trotz günstiger Wachstumsbedingungen im vegetativen Entwicklungsstadium zurückgehalten. Dadurch wird auch die Frostgefährdung solcher Pflanzen beseitigt, die zum vorzeitigen Abbau der Blühhemmung und zum Übergang in die generative Phase neigen. Auch bei anderen Kulturen, z. B. Wintergetreide, ist es vorteilhaft, wenn die Bestände durch Behandlung mit den erfundungsgemäßen Verbindungen im Herbst zwar gut bestockt werden, aber nicht zu üppig in den Winter hineingehen. Dadurch kann der erhöhten Frostempfindlichkeit und — wegen der relativ geringen Blatt bzw. Pflanzenmasse — dem Befall mit verschiedenen Krankheiten (z. B. Pilzkrankheit) vorgebeugt werden.

B. Mit den Wachstumsregulatoren lassen sich Mehrerträge sowohl an Pflanzenteilen als auch an Pflanzeninhaltsstoffen erzielen. So ist es beispielsweise möglich, das Wachstum größerer Mengen an Knospen, Blüten, Blättern, Früchten, Samenkörnern, Wurzeln und Knollen zu induzieren, den Gehalt an Zucker in Zuckerrüben, Zuckerrohr sowie Citrusfrüchten zu erhöhen, den Proteingehalt in Getreide oder Soja zu steigern oder Gummibäume zum vermehrten Latexfluß zu stimulieren.

Dabei können die Verbindungen der Formel I Ertragssteigerungen durch Eingriffe in den pflanzlichen Stoffwechsel bzw. durch Förderung oder Hemmung des vegetativen und/oder des generativen Wachstums verursachen.

C. Mit Pflanzenwachstumsregulatoren lassen sich schließlich sowohl eine Verkürzung bzw. Verlängerung der Entwicklungsstadien als auch eine Beschleunigung bzw. Verzögerung der Reife der geernteten Pflanzenteile vor oder nach der Ernte erreichen.

Von wirtschaftlichem Interesse ist beispielsweise die Ernteerleichterung, die durch das zeitlich konzentrierte Abfallen oder Vermindern der Haftfestigkeit am Baum bei Citrusfrüchten, Oliven oder bei anderen Arten und Sorten von Kern-, Stein- und Schalenobst ermöglicht wird. Derselbe Mechanismus, d. h. die Förderung der Ausbildung von Trenngewebe zwischen Frucht-, bzw. Blatt- und Sproßteil der Pflanze ist auch für ein gut kontrollierbares Entblättern von Nutzpflanzen wie beispielsweise Baumwolle wesentlich.

D. Mit Wachstumsregulatoren kann weiterhin der Wasserverbrauch von Pflanzen reduziert werden. Durch den Einsatz der erfundungsgemäßen Substanzen lässt sich die Intensität der Bewässerung reduzieren und damit eine kostengünstigere Bewirtschaftung durchführen, weil u. a.

- die Öffnungsweite der Stomata reduziert wird,
- eine dickere Epidermis und Cuticula ausgebildet werden,
- die Durchwurzelung des Bodens verbessert wird und
- das Mikroklima im Pflanzenbestand durch einen kompakteren Wuchs günstig beeinflusst wird.

Besonders gut eignen sich sich Verbindungen I zur Halmverkürzung von Kulturpflanzen wie Gerste, Raps und Weizen.

Die erfundungsgemäß zu verwendenden Wirkstoffe der Formel I können den Kulturpflanzen sowohl vom Samen her (als Saatgutbeizmittel) als auch über den Boden, d. h. durch die Wurzel sowie — besonders bevorzugt — durch Spritzung über das Blatt zugeführt werden.

Die Aufwandmenge an Wirkstoff ist infolge der hohen Pflanzenverträglichkeit nicht kritisch. Die optimale Aufwandmenge variiert je nach Bekämpfungsziel, Jahreszeit, Zielpflanzen und Wachstumsstadien.

Bei der Saatgutbehandlung werden im allgemeinen Wirkstoffmengen von 0.001 bis 50 g, vorzugsweise 0.01 bis 10 g, je Kilogramm Saatgut benötigt.

Für die Blatt- und Bodenbehandlung sind im allgemeinen Gaben von 0.001 bis 10 kg/ha, bevorzugt 0.01 bis 3 kg/ha, insbesondere 0.01 bis 0.5 kg/ha als ausreichend zu betrachten.

Zur Verbreiterung des Wirkungsspektrums und zur Erzielung synergistischer Effekte können die Verbindungen der Formel I mit zahlreichen Vertretern anderer herbizider oder wachstumsregulierender Wirkstoffgruppen gemischt und gemeinsam ausgebracht werden. Beispielsweise kommen als Mischungspartner Diazine, 4H-3,1-Benzoxazinderivate, Benzothiadiazinone, 2,6-Dinitroaniline, N-Phenylcarbamate, Thiolcarbamate, Halogenkarbonsäuren, Triazine, Amide, Harnstoffe, Diphenylether, Triazinone, Uracile, Benzofuranderivate, Cyclohexan-1,3-dionederivate, die in 2-Stellung z. B. eine Carboxy- oder Carbimino-Gruppe tragen Chinolincarbonsäurederivate, Imidazolinone, Sulfonamide, Sulfonylharnstoffe, Aryloxy- bzw. Heteroaryloxy-phenoxypropionsäuren sowie deren Salze, Ester und Amide und andere in Betracht.

Außerdem kann es von Nutzen sein, die Verbindungen der Formel I allein oder in Kombination mit anderen Herbiziden auch noch mit weiteren Pflanzenschutzmitteln gemischt gemeinsam auszubringen, beispielsweise mit Mitteln zur Bekämpfung von Schädlings oder phytopathogenen Pilzen bzw. Bakterien. Von Interesse ist ferner die Mischbarkeit mit Mineralsalzlösungen, welche zur Behebung von Ernährungs- und Spurenelementmängeln eingesetzt werden. Es können auch nichtphytotoxische Öle und Ölkonzentrate zugesetzt werden.

25

Synthesebeispiele

Synthese von Verbindungen der allgemeinen Formel VI

30

Beispiel 1

3-Methoxy-3-(3-methoxyphenyl)-2-hydroxybuttersäuremethylester

19,5 g (88 mmol) 3-(3-Methoxyphenyl)-2,3-epoxybuttersäuremethylester werden in 200 ml absolutem Methanol gelöst und mit 0,1 ml Bortrifluorid-Etherat versetzt. Man röhrt 12 Stunden bei Raumtemperatur und destilliert das Lösungsmittel ab. Der Rückstand wird in Essigester aufgenommen, mit Natriumbicarbonat-Lösung und Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels verbleiben 21,1 g eines schwach gelben Öls.

Ausbeute: 94% (Diastereomerengemisch 1:1)

40

Beispiel 2

3-Benzylxy-3-phenyl-2-hydroxybuttersäuremethylester

9,6 g (50 mmol) 3-Phenyl-2,3-epoxybuttersäuremethylester werden in 150 ml Benzylalkohol gelöst und mit 0,5 ml konzentrierter Schwefelsäure versetzt. Man röhrt 6 Stunden bei 50°C und läßt auf Raumtemperatur abkühlen. Nach Neutralisation mit Natriumbicarbonat-Lösung destilliert man den überschüssigen Benzylalkohol am Hochvakuum ab und reinigt den Rückstand durch Flash-Chromatographie an Kieselgel mit n-Hexan/Essigester 9 : 1. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels verbleiben 6,5 g eines farblosen Öls.

Ausbeute: 43% (Diastereomerengemisch 3 : 2)

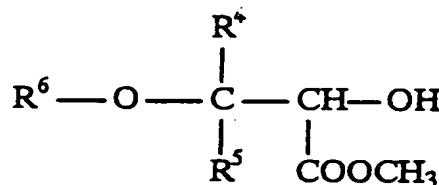
Analog wurden alle in Tabelle 1 genannten Verbindungen hergestellt.

55

60

65

Tabelle 1

Zwischenprodukte der Formel VI mit $R^1 = CH_3$ 

Nr.	R^6	R^4	R^5	Diastereo- meren	Fp. [°C]
1.1	Methyl	3-Methoxyphenyl	Methyl	1:1	Öl
1.2	Benzyl	Phenyl	Methyl	3:2	Öl
1.3	Methyl	2-Fluorphenyl	Methyl	1:1	Öl
1.4	Methyl	4-i-Propylphenyl	Methyl		20
1.5	Methyl	2-Methylphenyl	Methyl		
1.6	Methyl	3-Methylphenyl	Methyl		
1.7	Methyl	4-Methylphenyl	Methyl		
1.8	Methyl	3-Nitrophenyl	Methyl		25
1.9	Methyl	4-Bromphenyl	Methyl	3:1	Öl
1.10	Methyl	2-Furyl	Methyl		
1.11	Methyl	3-Furyl	Methyl		30
1.12	Methyl	2-Thienyl	Methyl		
1.13	Methyl	3-Thienyl	Methyl		
1.14	Methyl	2-Pyridyl	Methyl		35
1.15	Methyl	3-Pyridyl	Methyl		
1.16	Methyl	4-Pyridyl	Methyl		
1.17	Methyl	2-Thiazolyl	Methyl		
1.18	Methyl	3-Isoxazolyl	Methyl		40
1.19	Methyl	4-Imidazolyl	Methyl		
1.20	Methyl	2-Pyrazolyl	Methyl		
1.21	Methyl	4-Chlorphenyl	Methyl	2:1	Öl
1.22	Benzyl	3-Methylphenyl	Methyl	1:1	Öl

Synthese von Verbindungen der allgemeinen Formel I

Beispiel 3

070221/60

3-Benzylxy-3-phenyl-2-(4,6-dimethoxypyrimidin-2-yl)oxybuttersäure-methylester

3 g (10 mmol) 3-Benzylxy-3-phenyl-2-hydroxybuttersäuremethylester (Verb. 1.1) werden in 40 ml Dimethylformamid gelöst und mit 0,3 g (12 mmol) Natriumhydrid versetzt. Man röhrt 1 Stunde und gibt dann 2,2 g (10 mmol) 4,6-Dimethoxy-2-methylsulfonylpyrimidin zu. Nach 24 Stunden Röhren bei Raumtemperatur wird vorsichtig mit 10 ml Wasser hydrolysiert, mit Essigsäure ein pH-Wert von 5 eingestellt und das Lösungsmittel am Hochvakuum abdestilliert. Der Rückstand wird in 100 ml Essigester aufgenommen, mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Der Rückstand wird mit 10 ml Methyl-t-butylether versetzt und der gebildete Niederschlag abgesaugt. Nach dem Trocknen verbleiben 2,4 g eines weißen Pulvers.

Ausbeute: 55% (Diastereomengemisch 1:1)
Fp.: 115–117°C

Beispiel 4

3-Benzylxy-3-phenyl-2-(4,6-dimethoxypyrimidin-2-yl)oxybuttersäure

5

10

25

35

40

45

50

55

60

65

1,4 g (3 mmol) 3-Benzylxy-3-phenyl-2-(4,6-dimethoxypyrimidin-2-yl)-oxybuttersäuremethylester (Bsp. 3) werden in 20 ml Methanol und 20 ml Tetrahydrofuran gelöst und mit 3,7 g 10% NaOH-Lösung versetzt. Man röhrt 6 Stunden bei 60°C und 12 Stunden bei Raumtemperatur, destilliert die Lösungsmittel im Vakuum ab und nimmt den Rückstand in 100 ml Wasser auf. Nun wird mit Essigester zur Entfernung von nicht umgesetztem Ester extrahiert. Anschließend stellt man die Wasserphase mit verdünnter Salzsäure auf pH 1–2 und extrahiert mit Essigester. Nach Trocknen über Magnesiumsulfat und Abdestillieren des Lösungsmittels wird der Rückstand mit wenig Aceton versetzt und der gebildete Niederschlag abgesaugt. Nach dem Trocknen verbleiben 1,2 g eines weißen Pulvers.

Ausbeute: 88%

10 Fp.: 165°C (Zersetzung, Diastereomerengemisch 3 : 2)

Beispiel 5

3-Benzylxy-3-phenyl-2-[(4,6-dimethoxypyrimidin-2-yl)thio]-buttersäuremethylester

15 11 g (25 mmol) 3-Benzylxy-3-phenyl-2-hydroxybuttersäuremethylester (Verb. 1.1) werden in 50 ml Dichlormethan gelöst, 3 g (30 mmol) Triethylamin zugegeben und unter Röhren 3,2 g (28 mmol) Methansulfonsäurechlorid zugetropft. Man röhrt 2 Stunden bei Raumtemperatur, wäscht mit Wasser, trocknet über Magnesiumsulfat und engt im Vakuum ein. Der Rückstand wird in DMF aufgenommen und bei 0°C zu einer Suspension von 20 12,9 g (75 mmol) 4,6-Dimethoxypyrimidin-2-thiol und 8,4 g (100 mmol) Natriumhydrogencarbonat in 100 ml DMF getropft. Nach 2 Stunden Röhren bei Raumtemperatur und weiteren 2 Stunden bei 60°C gießt man auf 1 l Eiswasser und saugt den entstandenen Niederschlag ab. Nach Trocknen verbleiben 3,2 g eines weißen Pulvers.

Ausbeute: 29% (Diastereomerengemisch 1 : 1)

Analog den obigen Beispielen wurden die in Tabelle 2 genannten Verbindungen hergestellt.

25

30

35

40

45

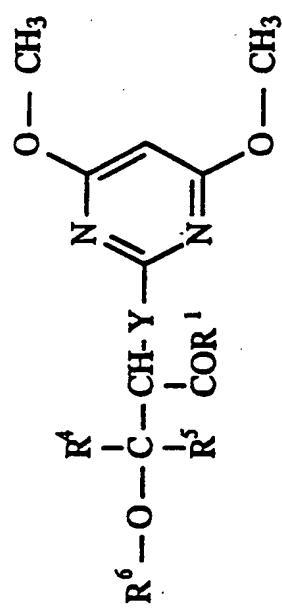
50

55

60

65

Tabelle 2



NR.	R ⁶	R ⁴	R ⁵	Y	R ¹	Diaastereomere	Ep. (°C)
2.1	Benzyl	Phenyl	Methyl	O	OCH ₃	1:1	115-117
2.2	Benzyl	Phenyl	Methyl	O	OH	3:2	165 (Zers.)
2.3	Benzyl	Phenyl	Methyl	S	OCH ₃	1:1	
2.4	Benzyl	Phenyl	Methyl	S	OH		
2.5	Methyl	2-Fluorophenyl	Methyl	O	OCH ₃	1:1	126-128
2.6	Methyl	2-Fluorophenyl	Methyl	O	OH		
2.7	Methyl	3-Methoxyphenyl	Methyl	O	OCH ₃	1:0	131-132
2.8	Methyl	3-Methoxyphenyl	Methyl	O	OH	1:0	187-189
2.9	Methyl	4-1-Propylphenyl	Methyl	O	OCH ₃		
2.10	Methyl	4-1-Propylphenyl	Methyl	O	OH		
2.11	Methyl	2-Methylphenyl	Methyl	O	OCH ₃	3:1	122-124
2.12	Methyl	2-Methylphenyl	Methyl	O	OH	1:1	135-137
2.13	Methyl	3-Methylphenyl	Methyl	O	OCH ₃		
2.14	Methyl	3-Methylphenyl	Methyl	O	OH		
2.15	Methyl	4-Methylphenyl	Methyl	O	OCH ₃		

2,5,7/6

5	2.16	Methyl	4-Methylphenyl	OH	Methyl	0
10	2.17	Methyl	4-Bromphenyl	OCH ₃	Methyl	0
15	2.18	Methyl	4-Bromphenyl	OH	Methyl	0
20	2.19	Methyl	2-Furyl	OCH ₃	Methyl	0
25	2.20	Methyl	2-Furyl	OH	Methyl	0
30	2.21	Methyl	3-Furyl	OCH ₃	Methyl	0
35	2.22	Methyl	3-Furyl	OH	Methyl	0
40	2.23	Methyl	2-Thienyl	OCH ₃	Methyl	0
45	2.24	Methyl	2-Thienyl	OH	Methyl	0
50	2.25	Methyl	2-Pyridyl	OCH ₃	Methyl	0
55	2.26	Methyl	2-Pyridyl	OH	Methyl	0
60	2.27	Methyl	3-Pyridyl	OCH ₃	Methyl	0
65	2.28	Methyl	3-Pyridyl	OH	Methyl	0
70	2.29	Methyl	4-Pyridyl	OCH ₃	Methyl	0
75	2.30	Methyl	4-Pyridyl	OH	Methyl	0
80	2.31	Methyl	3-Chlorphenyl	OCH ₃	Methyl	0
85	2.32	Methyl	3-Chlorphenyl	OH	Methyl	0
90	2.33	Methyl	2-Thiazolyl	OCH ₃	Methyl	0
95	2.34	Methyl	2-Thiazolyl	OH	Methyl	0
100	2.35	Methyl	3-Isoxazolyl	OCH ₃	Methyl	0
105	2.36	Methyl	3-Isoxazolyl	OH	Methyl	0
110	2.37	Methyl	4-Imidazolyl	OCH ₃	Methyl	0
115	2.38	Methyl	4-Imidazolyl	OH	Methyl	0
120	2.39	Methyl	2-Pyrazolyl	OCH ₃	Methyl	0
125	2.40	Methyl	2-Pyrazolyl	OH	Methyl	0

Anwendungsbeispiele

Die herbizide Wirkung der 3-(Het)aryl-carbonsäurederivate der allgemeinen Formel I ließ sich durch Gewächshausversuche zeigen:

Als Kulturgefäße dienten Plastikblumentöpfe mit lehmigem Sand mit etwa 3,0% Humus als Substrat. Die Samen der Testpflanzen wurden nach Arten getrennt eingesät.

Bei Vorauflaufbehandlung wurden die in Wasser suspendierten oder emulgierten Wirkstoffe direkt nach Einsaat mittels fein verteilernder Düsen aufgebracht. Die Gefäße wurden leicht beregnet, um Keimung und Wachstum zu fördern, und anschließend mit durchsichtigen Plastikhauben abgedeckt, bis die Pflanzen angewachsen waren. Diese Abdeckung bewirkt ein gleichmäßiges Keimen der Testpflanzen, sofern dies nicht durch die Wirkstoffe beeinträchtigt wurde.

Zum Zweck der Nachlaufanwendung werden die Testpflanzen je nach Wuchsform erst bis zu einer Wuchshöhe 3 bis 15 cm angezogen und erst dann mit den in Wasser suspendierten oder emulgierten Wirkstoffen behandelt. Die Testpflanzen werden dafür entweder direkt gesät und in den gleichen Gefäßen aufgezogen oder sie werden erst als Keimpflanzen getrennt angezogen und einige Tage vor der Behandlung in die Versuchsgefäße verpflanzt. Die Aufwandmenge für die Nachlaufbehandlung beträgt 0,125 bzw. 0,06 kg/ha a.S.

Die Pflanzen wurden artenspezifisch bei Temperaturen von 10 bis 25°C bzw. 20 bis 35°C gehalten. Die Versuchsperiode erstreckte sich über 2 bis 4 Wochen. Während dieser Zeit wurden die Pflanzen gepflegt, und ihre Reaktion auf die einzelnen Behandlungen wurde ausgewertet.

Bewertet wurde nach einer Skala von 0 bis 100. Dabei bedeutet 100 kein Aufgang der Pflanzen bzw. völlige Zerstörung zumindest der oberirdischen Teile und 0 keine Schädigung oder normaler Wachstumsverlauf.

Die in den Gewächshausversuchen verwendeten Pflanzen setzten sich aus folgenden Arten zusammen:

<u>lateinischer Name</u>	<u>Deutscher Name</u>	<u>Abkürzung</u>
<i>Gossypium hirsutum</i>	Baumwolle	GOSHI
<i>Amaranthus retroflexus</i>	Amarant	AMARE
<i>Setaria faberlii</i>	Große Borstenhirse	SETFA
<i>Setaria viridis</i>	Grüne Borstenhirse	SETVI
<i>Solanum nigrum</i>	Schwarzer Nachtschatten	SOLNI

10 Die in Tabelle A zusammengestellten Ergebnisse zeigen die überlegene herbizide Wirkung sowie die bessere Selektivität der erfundungsgemäßen Verbindung Nr. 2.2 im Vergleich zu der aus EP-A 409 368 bekannten Vergleichssubstanz A

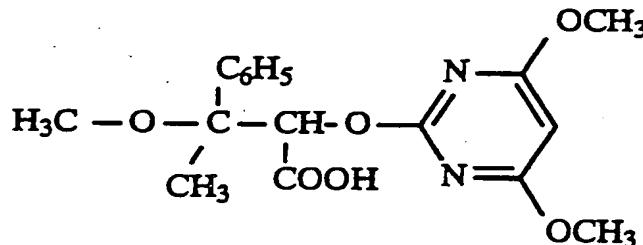
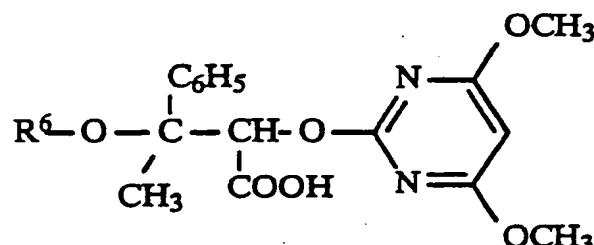


Tabelle A

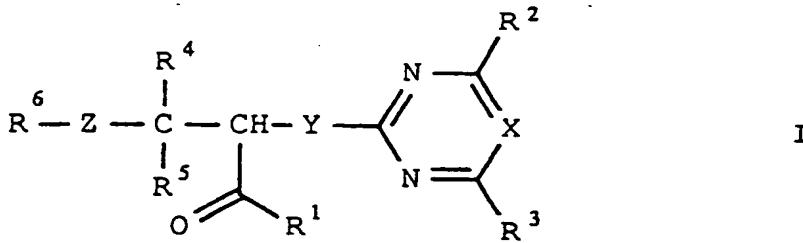
Beispiele zur Bekämpfung unerwünschter Pflanzen sowie Selektivität in der Beispielkultur Baumwolle bei Nachauflaufanwendung von 0,125 bzw. 0,06 kg a.S./ha im Gewächshaus



R⁶ CH₂-Phenyl CH₃
Bsp.-Nr. 2.2 A

	Schädigung in %			
	0,125 kg/ha	0,06 kg/ha	0,125 kg/ha	0,06 kg/ha
GOSHI	10	5	35	20
SETFA	100	100	75	70
SETVI	100	98	80	60
AMARE	98	98	100	75
SOLNI	100	100	98	90

60
65
66
67
68
69
70
71
72
73
74
75
76
77
78
79
80
81
82
83
84
85
86
87
88
89
90
91
92
93
94
95
96
97
98
99
100
101
102
103
104
105
106
107
108
109
110
111
112
113
114
115
116
117
118
119
120
121
122
123
124
125
126
127
128
129
130
131
132
133
134
135
136
137
138
139
140
141
142
143
144
145
146
147
148
149
150
151
152
153
154
155
156
157
158
159
160
161
162
163
164
165
166
167
168
169
170
171
172
173
174
175
176
177
178
179
180
181
182
183
184
185
186
187
188
189
190
191
192
193
194
195
196
197
198
199
200
201
202
203
204
205
206
207
208
209
210
211
212
213
214
215
216
217
218
219
220
221
222
223
224
225
226
227
228
229
230
231
232
233
234
235
236
237
238
239
240
241
242
243
244
245
246
247
248
249
250
251
252
253
254
255
256
257
258
259
260
261
262
263
264
265
266
267
268
269
270
271
272
273
274
275
276
277
278
279
280
281
282
283
284
285
286
287
288
289
290
291
292
293
294
295
296
297
298
299
300
301
302
303
304
305
306
307
308
309
310
311
312
313
314
315
316
317
318
319
320
321
322
323
324
325
326
327
328
329
330
331
332
333
334
335
336
337
338
339
3310
3311
3312
3313
3314
3315
3316
3317
3318
3319
3320
3321
3322
3323
3324
3325
3326
3327
3328
3329
3330
3331
3332
3333
3334
3335
3336
3337
3338
3339
3340
3341
3342
3343
3344
3345
3346
3347
3348
3349
3350
3351
3352
3353
3354
3355
3356
3357
3358
3359
33510
33511
33512
33513
33514
33515
33516
33517
33518
33519
33520
33521
33522
33523
33524
33525
33526
33527
33528
33529
33530
33531
33532
33533
33534
33535
33536
33537
33538
33539
33540
33541
33542
33543
33544
33545
33546
33547
33548
33549
33550
33551
33552
33553
33554
33555
33556
33557
33558
33559
33560
33561
33562
33563
33564
33565
33566
33567
33568
33569
33570
33571
33572
33573
33574
33575
33576
33577
33578
33579
33580
33581
33582
33583
33584
33585
33586
33587
33588
33589
33590
33591
33592
33593
33594
33595
33596
33597
33598
33599
335100
335101
335102
335103
335104
335105
335106
335107
335108
335109
335110
335111
335112
335113
335114
335115
335116
335117
335118
335119
335120
335121
335122
335123
335124
335125
335126
335127
335128
335129
335130
335131
335132
335133
335134
335135
335136
335137
335138
335139
335140
335141
335142
335143
335144
335145
335146
335147
335148
335149
335150
335151
335152
335153
335154
335155
335156
335157
335158
335159
335160
335161
335162
335163
335164
335165
335166
335167
335168
335169
335170
335171
335172
335173
335174
335175
335176
335177
335178
335179
335180
335181
335182
335183
335184
335185
335186
335187
335188
335189
335190
335191
335192
335193
335194
335195
335196
335197
335198
335199
335200
335201
335202
335203
335204
335205
335206
335207
335208
335209
335210
335211
335212
335213
335214
335215
335216
335217
335218
335219
335220
335221
335222
335223
335224
335225
335226
335227
335228
335229
335230
335231
335232
335233
335234
335235
335236
335237
335238
335239
335240
335241
335242
335243
335244
335245
335246
335247
335248
335249
335250
335251
335252
335253
335254
335255
335256
335257
335258
335259
335260
335261
335262
335263
335264
335265
335266
335267
335268
335269
335270
335271
335272
335273
335274
335275
335276
335277
335278
335279
335280
335281
335282
335283
335284
335285
335286
335287
335288
335289
335290
335291
335292
335293
335294
335295
335296
335297
335298
335299
335300
335301
335302
335303
335304
335305
335306
335307
335308
335309
335310
335311
335312
335313
335314
335315
335316
335317
335318
335319
335320
335321
335322
335323
335324
335325
335326
335327
335328
335329
335330
335331
335332
335333
335334
335335
335336
335337
335338
335339
335340
335341
335342
335343
335344
335345
335346
335347
335348
335349
335350
335351
335352
335353
335354
335355
335356
335357
335358
335359
335360
335361
335362
335363
335364
335365
335366
335367
335368
335369
335370
335371
335372
335373
335374
335375
335376
335377
335378
335379
335380
335381
335382
335383
335384
335385
335386
335387
335388
335389
335390
335391
335392
335393
335394
335395
335396
335397
335398
335399
335400
335401
335402
335403
335404
335405
335406
335407
335408
335409
335410
335411
335412
335413
335414
335415
335416
335417
335418
335419
335420
335421
335422
335423
335424
335425
335426
335427
335428
335429
335430
335431
335432
335433
335434
335435
335436
335437
335438
335439
335440
335441
335442
335443
335444
335445
335446
335447
335448
335449
335450
335451
335452
335453
335454
335455
335456
335457
335458
335459
335460
335461
335462
335463
335464
335465
335466
335467
335468
335469
335470
335471
335472
335473
335474
335475
335476
335477
335478
335479
335480
335481
335482
335483
335484
335485
335486
335487
335488
335489
335490
335491
335492
335493
335494
335495
335496
335497
335498
335499
335500
335501
335502
335503
335504
335505
335506
335507
335508
335509
335510
335511
335512
335513
335514
335515
335516
335517
335518
335519
335520
335521
335522
335523
335524
335525
335526
335527
335528
335529
335530
335531
335532
335533
335534
335535
335536
335537
335538
335539
335540
335541
335542
335543
335544
335545
335546
335547
335548
335549
335550
335551
335552
335553
335554
335555
335556
335557
335558
335559
335560
335561
335562
335563
335564
335565
335566
335567
335568
335569
335570
335571
335572
335573
335574
335575
335576
335577
335578
335579
335580
335581
335582
335583
335584
335585
335586
335587
335588
335589
335590
335591
335592
335593
335594
335595
335596
335597
335598
335599
3355100
3355101
3355102
3355103
3355104
3355105
3355106
3355107
3355108
3355109
3355110
3355111
3355112
3355113
3355114
3355115
3355116
3355117
3355118
3355119
3355120
3355121
3355122
3355123
3355124
3355125
3355126
3355127
3355128
3355129
3355130
3355131
3355132
3355133
3355134
3355135
3355136
3355137
3355138
3355139
3355140
3355141
3355142
3355143
3355144
3355145
3355146
3355147
3355148
3355149
3355150
3355151
3355152
3355153
3355154
3355155
3355156
3355157
3355158
3355159
3355160
3355161
3355162
3355163
3355164
3355165
3355166
3355167
3355168
3355169
3355170
3355171
3355172
3355173
3355174
3355175
3355176
3355177
3355178
3355179
3355180
3355181
3355182
3355183
3355184
3355185
3355186
3355187
3355188
3355189
3355190
3355191
3355192
3355193
3355194
3355195
3355196
3355197
3355198
3355199
3355200
3355201
3355202
3355203
3355204
3355205
3355206
3355207
3355208
3355209
3355210
3355211
3355212
3355213
3355214
3355215
3355216
3355217
3355218
3355219
3355220
3355221
3355222
3355223
3355224
3355225
3355226
3355227
3355228
3355229
3355230
3355231
3355232
3355233
3355234
3355235
3355236
3355237
3355238
3355239
3355240
3355241
3355242
3355243
3355244
3355245
3355246
3355247
3355248
3355249
3355250
3355251
3355252
3355253
3355254
3355255
3355256
3355257
3355258
3355259
3355260
3355261
3355262
3355263
3355264
3355265
3355266
3355267
3355268
3355269
3355270
3355271
3355272
3355273
3355274
3355275
3355276
3355277
3355278
3355279
3355280
3355281
3355282
3355283
3355284
3355285
3355286
3355287
3355288
3355289
3355290
3355291
3355292
3355293
3355294
3355295
3355296
3355297
3355298
3355299
3355300
3355301
3355302
3355303
3355304
3355305
3355306
3355307
3355308
3355309
3355310
3355311
3355312
3355313
3355314
3355315
3355316
3355317
3355318
3355319
3355320
3355321
3355322
3355323
3355324
3355325
3355326
3355327
3355328
3355329
3355330
3355331
3355332
3355333
3355334
3355335
3355336
3355337
3355338
3355339
33553310
33553311
33553312
33553313
33553314
33553315
33553316
33553317
33553318
33553319
33553320
33553321
33553322
33553323
33553324
33553325
33553326
33553327
33553328
33553329
33553330
33553331
33553332
33553333
33553334
33553335
33553336
33553337
33553338
33553339
335533310
335533311
335533312
335533313
335533314
335533315
335533316
335533317
335533318
335533319
335533320
335533321
335533322
335533323
335533324
335533325
335533326
335533327
335533328
335533329
335533330
335533331
335533332
335533333
335533334
335533335
335533336
335533337
335533338
335533339
335533340
335533341
335533342
335533343
335533344
335533345
335533346
335533347
335533348
335533349
335533350
335533351
335533352
335533353
335533354
335533355
335533356
335533357
335533358
335533359
335533360
335533361
335533362
335533363
335533364
335533365
335533366
335533367
335533368
335533369
335533370
335533371
335533372
335533373
335533374
335533375
335533376
335533377
335533378
335533379
335533380
335533381
335533382
335533383
335533384
335533385
335533386
335533387<br



in der die Substituenten folgende Bedeutung haben:

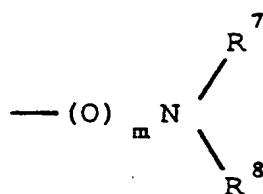
R¹

15

- a) Wasserstoff;
- b) eine Succinylimidoxygruppe;
- c) ein über ein Stickstoffatom verknüpfter 5-gliedriger Heteroaromat, enthaltend zwei bis drei Stickstoffatome; welcher ein bis zwei Halogenatome und/oder ein bis zwei der folgenden Reste tragen kann: C₁—C₄-Alkyl, C₁—C₄-Halogenalkyl, C₁—C₄-Alkoxy, C₁—C₄-Halogenalkoxy und/oder C₁—C₄-Alkylthio;

20

- d) ein Rest



in dem in für 0 oder 1 steht und R⁷ und R⁸, die gleich oder unterschiedlich sein können, die folgende Bedeutung haben:

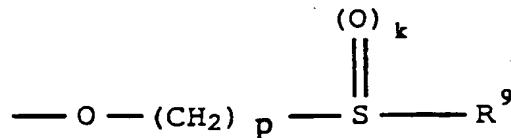
Wasserstoff;

C₁—C₈-Alkyl, C₃—C₆-Alkenyl, C₃—C₆-Alkynyl, C₃—C₈-Cycloalkyl, wobei diese Reste jeweils ein bis fünf Halogenatome und/oder ein bis zwei der folgenden Gruppen tragen können: C₁—C₄-Alkoxy, C₃—C₆-Alkenyloxy, C₃—C₆-Alkinyloxy, C₁—C₄-Alkylthio, C₃—C₆-Alkenylthio, C₃—C₆-Alkinylthio, C₁—C₄-Halogenalkoxy, C₁—C₄-Alkylcarbonyl, C₃—C₆-Alkenylcarbonyl, C₃—C₆-Alkinylcarbonyl, C₁—C₄-Alkoxycarbonyl, C₃—C₆-Alkenyloxycarbonyl, C₃—C₆-Alkinyloxycarbonyl, Di-C₁—C₄-alkylamino, C₃—C₈-Cycloalkyl, Phenyl, ein oder mehrfach durch Halogen, Nitro, Cyano, C₁—C₄-Alkyl, C₁—C₄-Halogenalkyl, C₁—C₄-Alkoxy, C₁—C₄-Halogenalkoxy oder C₁—C₄-Alkylthio substituiertes Phenyl;

Phenyl, das durch einen oder mehrere der folgenden Reste substituiert sein kann: Halogen, Nitro, Cyano, C₁—C₄-Alkyl, C₁—C₄-Halogenalkyl, C₁—C₄-Alkoxy, C₁—C₄-Halogenalkoxy oder C₁—C₄-Alkylthio;

45 R⁷ und R⁸ gemeinsam eine zu einem Ring geschlossene, optionell substituierte C₄—C₇-Alkylenkette oder gemeinsam eine zu einem Ring geschlossene, optionell substituierte C₃—C₆-Alkylenkette mit einem Heteroatom, ausgewählt aus der Gruppe Sauerstoff, Schwefel oder Stickstoff;

e) R¹ ferner eine Gruppe



in der R⁹ für C₁—C₄-Alkyl, Phenyl, ein- oder mehrfach durch Halogen, Nitro, Cyano, C₁—C₄-Alkyl, C₁—C₄-Halogenalkyl, C₁—C₄-Alkoxy, C₁—C₄-Halogenalkoxy oder C₁—C₄-Alkylthio substituiertes Phenyl, C₁—C₄-Halogenalkyl, C₃—C₆-Alkenyl oder C₃—C₆-Alkynyl steht, p die Werte 1, 2, 3 oder 4 und k die Werte 0, 1 oder 2 annehmen;

f) ein Rest OR¹⁰, worin R¹⁰ bedeutet:

i) Wasserstoff, ein Alkalimetallkation, das Äquivalent eines Erdalkalimetallkations, das Ammoniumkation oder ein organisches Ammoniumion;

ii) eine C₃—C₈-Cycloalkylgruppe, welche ein bis drei C₁—C₄-Alkyreste tragen kann;

iii) eine C₁—C₈-Alkylgruppe, welche ein bis fünf Halogenatome und/oder einen der folgenden Reste tragen kann:

C₁—C₄-Alkoxy, C₁—C₄-Alkylthio, Cyano, C₁—C₄-Alkylcarbonyl, C₃—C₈-Cycloalkyl, C₁—C₄-Alkoxycarbonyl, Phenyl, Phenoxy oder Phenylcarbonyl, wobei die aromatischen Reste ihrerseits

jeweils ein bis fünf Halogenatome und/oder ein bis drei der folgenden Reste tragen können: Nitro, Cyano, C₁—C₄-Alkyl, C₁—C₄-Halogenalkyl, C₁—C₄-Alkoxy, C₁—C₄-Halogenalkoxy und/oder C₁—C₄-Alkylthio;

iv) eine C₁—C₈-Alkylgruppe, welche ein bis fünf Halogenatome tragen kann und einen der folgenden Reste trägt: ein 5-gliedriger Heteroaromat, enthaltend ein bis drei Stickstoffatome, oder ein 5-gliedriger Heteroaromat enthaltend ein Stickstoffatom und ein Sauerstoff- oder Schwefelatom, welcher ein bis vier Halogenatome und/oder ein bis zwei der folgenden Reste tragen können: Nitro, Cyano, C₁—C₄-Alkyl, C₁—C₄-Halogenalkyl, C₁—C₄-Alkoxy, C₁—C₄-Halogenalkoxy und/oder C₁—C₄-Alkylthio;

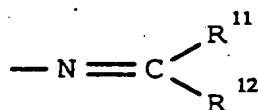
v) eine C₂—C₆-Alkylgruppe, welche in der 2-Position einen der folgenden Reste trägt: C₁—C₄-Alkoxyimino, C₃—C₆-Alkenyloxyimino, C₃—C₆-Halogenalkenyloxyimino oder Benzyloxyimino;

vi) eine C₃—C₆-Alkenyl- oder eine C₃—C₆-Alkinyllgruppe, wobei diese Gruppen ihrerseits ein bis fünf Halogenatome tragen können;

vii) ein Phenylrest, welcher ein bis fünf Halogenatome und/oder ein bis drei der folgenden Reste tragen kann: Nitro, Cyano, C₁—C₄-Alkyl, C₁—C₄-Halogenalkyl, C₁—C₄-Alkoxy, C₁—C₄-Halogenalkoxy und/oder C₁—C₄-Alkylthio;

viii) ein über ein Stickstoffatom verknüpfter 5-gliedriger Heteroaromat, enthaltend ein bis drei Stickstoffatome, welcher ein bis zwei Halogenatome und/oder ein bis zwei der folgenden Reste tragen kann: Nitro, Cyano, C₁—C₄-Alkyl, C₁—C₄-Halogenalkyl, C₁—C₄-Alkoxy, C₁—C₄-Halogenalkoxy und/oder C₁—C₄-Alkylthio;

ix) R¹⁰ ferner eine Gruppe



worin R¹¹ und R¹², die gleich oder verschieden sein können, bedeuten:

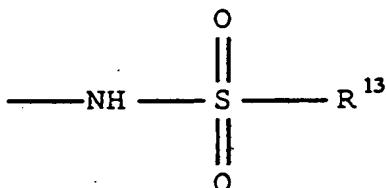
C₁—C₈-Alkyl, C₃—C₆-Alkenyl, C₃—C₆-Alkinyll, C₃—C₈-Cycloalkyl, wobei diese Reste einen C₁—C₄-Alkoxy-, C₁—C₄-Alkylthio und/oder einen Phenylrest tragen können;

Phenyl, das durch einen oder mehrere der folgenden Reste substituiert sein kann:

Halogen, Nitro, Cyano, C₁—C₄-Alkyl, C₁—C₄-Halogenalkyl, C₁—C₄-Alkoxy, C₁—C₄-Halogenalkoxy oder C₁—C₄-Alkylthio;

oder R¹¹ und R¹² bilden gemeinsam eine C₃—C₁₂-Alkylenkette, welche ein bis drei C₁—C₄-Alkylgruppen tragen kann;

g) oder R¹ bildet einen Rest



in dem R¹³ bedeutet:

C₁—C₄-Alkyl, C₃—C₆-Alkenyl, C₃—C₆-Alkinyll, C₃—C₈-Cycloalkyl, wobei diese Reste einen C₁—C₄-Alkoxy-, C₁—C₄-Alkylthio und/oder einen Phenylrest tragen können;

Phenyl, das durch ein bis fünf Halogenatome und/oder einen bis drei der folgenden Reste substituiert sein kann: Nitro, Cyano, C₁—C₄-Alkyl, C₁—C₄-Halogenalkyl, C₁—C₄-Alkoxy, C₁—C₄-Halogenalkoxy oder C₁—C₄-Alkylthio;

R² Halogen, C₁—C₄-Alkyl, C₁—C₄-Halogenalkyl, C₁—C₄-Alkoxy, C₁—C₄-Halogenalkoxy oder C₁—C₄-Alkylthio;

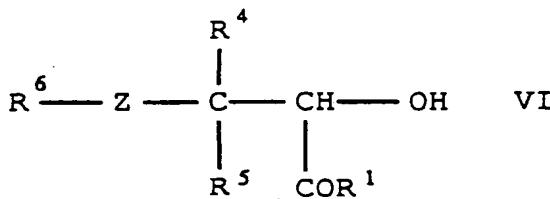
X Stickstoff oder CR¹⁴, wobei R¹⁴ Wasserstoff bedeutet oder zusammen mit R³ eine 3- bis 4-gliedrige Alkylen- oder Alkenylenkette bildet, in der jeweils eine Methylengruppe durch Sauerstoff ersetzt ist;

R³ Halogen, C₁—C₄-Alkyl, C₁—C₄-Halogenalkyl, C₁—C₄-Alkoxy, C₁—C₄-Halogenalkoxy, C₁—C₄-Alkylthio oder R³ ist mit R¹⁴ wie oben angegeben zu einem 5- oder 6-gliedrigen Ring verknüpft;

R⁴ Phenyl oder Naphthyl, die durch einen oder mehrere, insbesondere ein bis drei der folgenden Reste substituiert sein können: Halogen, Nitro, Cyano, Hydroxy, Mercapto, Amino, C₁—C₄-Alkyl, C₁—C₄-Halogenalkyl, C₁—C₄-Alkoxy, C₁—C₄-Halogenalkoxy, C₁—C₄-Alkylthio, C₁—C₄-Alkylamino, Di-C₁—C₄-alkylamino, C₁—C₄-Alkylcarbonyl oder C₁—C₄-Alkoxy carbonyl;

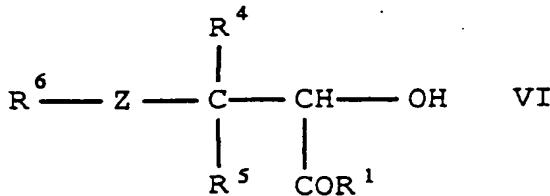
ein fünf- oder sechsgliedriger Heteroaromat, enthaltend ein bis drei Stickstoffatome und/oder ein Schwefel- oder Sauerstoffatom, welcher einen oder mehrere der folgenden Reste tragen kann: Halogen, Nitro, Cyano, Hydroxy, Mercapto, Amino, C₁—C₄-Alkyl, C₁—C₄-Halogenalkyl, C₁—C₄-Alkoxy, C₁—C₄-Halogenalkoxy, C₁—C₄-Alkylthio, C₁—C₄-Alkylamino, C₁—C₄-Dialkylamino, C₁—C₄-Alkylcarbonyl, C₁—C₄-Alkoxy carbonyl oder Phenyl;

5 R⁵ Wasserstoff, C₁—C₄-Alkyl, C₃—C₆-Alkenyl, C₃—C₆-Alkinyl, C₃—C₈-Cycloalkyl, C₁—C₄-Halogenalkyl, C₁—C₄-Alkoxyalkyl, C₁—C₄-Alkylthioalkyl oder Phenyl;
 R⁶ C₁—C₈-Alkyl, C₃—C₆-Alkenyl, C₃—C₆-Alkinyl oder C₃—C₈-Cycloalkyl, wobei diese Reste jeweils ein- oder mehrfach substituiert sein können durch: Halogen, Nitro, Cyano, C₁—C₄-Alkoxy, C₃—C₆-Alkenyloxy, C₃—C₆-Alkinyloxy, C₁—C₄-Alkylthio, C₁—C₄-Halogenalkoxy, C₁—C₄-Alkylcarbonyl, C₁—C₄-Alkoxy carbonyl, C₁—C₄-Alkylamino, Di-C₁—C₄-alkylamino, Phenyl, ein- oder mehrfach, z. B. ein bis dreifach durch Halogen, Nitro, Cyano, C₁—C₄-Alkyl, C₁—C₄-Halogenalkyl, C₁—C₄-Alkoxy' C₁—C₄-Halogenalkoxy oder C₁—C₄-Alkylthio substituiertes Phenyl oder Phenoxy;
 Y Schwefel oder Sauerstoff oder eine Einfachbindung;
 Z Schwefel oder Sauerstoff;
 10 mit der Maßgabe, daß R⁶ nicht unsubstituiertes C₁—C₄-Alkyl bedeutet, wenn R⁴ unsubstituiertes Phenyl, Z Sauerstoff und gleichzeitig R⁵ Methyl oder Wasserstoff bedeuten.
 15 2. 3-Arylcabonsäurederivate der Formel I gemäß Anspruch 1, in denen R⁴ Phenyl, das wie in Anspruch 1 genannt substituiert sein kann, bedeutet und die restlichen Substituenten die in Anspruch 1 genannte Bedeutung haben.
 3. 3-Arylcabonsäurederivate der Formel I gemäß den Ansprüchen 1 und 2, in denen Z Sauerstoff, R⁴ Phenyl, das wie in Anspruch 1 genannt substituiert sein kann, R⁵ Methyl, X CH, R² und R³ Methoxy bedeuten und Y, R¹ und R⁶ die in Anspruch 1 genannte Bedeutung haben.
 20 4. 3-Hetarylcabonsäurederivate der Formel I gemäß Anspruch 1, in denen R⁴ ein fünf- oder sechsgliedriger Heteroaromat gemäß Anspruch 1 ist und die restlichen Substituenten die in Anspruch 1 genannte Bedeutung haben.
 5. 3-Hetarylcabonsäurederivate der Formel I gemäß den Ansprüchen 1 und 4, in denen Z Sauerstoff, R⁴ ein fünf- oder sechsgliedriger Heteroaromat gemäß Anspruch 1, R⁵ Methyl, X CH, R² und R³ Methoxy bedeuten und Y, R¹ und R⁶ die in Anspruch 1 genannte Bedeutung haben.
 25 6. Herbizides Mittel, enthaltend eine Verbindung der Formel I gemäß den Ansprüchen 1—5 und übliche inerte Zusatzstoffe.
 7. Verfahren zur Bekämpfung unerwünschten Pflanzenwuchses, dadurch gekennzeichnet, daß man eine herbizid wirksame Menge einer Verbindung der Formel I gemäß den Ansprüchen 1 bis 5 auf die Pflanzen oder deren Lebensraum einwirken läßt.
 30 8. Mittel zur Beeinflussung des Pflanzenwachstums, enthaltend eine Verbindung der Formel I gemäß den Ansprüchen 1 bis 5 und übliche inerte Zusatzstoffe.
 9. Verfahren zur Regulierung des Pflanzenwachstums, dadurch gekennzeichnet, daß man eine bioregulatorisch wirksame Menge einer Verbindung der Formel I gemäß den Ansprüchen 1 bis 5 auf die Pflanzen oder deren Lebensraum einwirken läßt.
 35 10. 3-(Het)arylcabonsäurederivate der allgemeinen Formel VI,

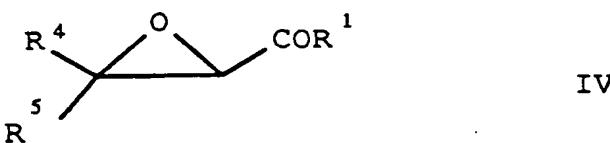


45 in der R¹, R⁴, R⁵, R⁶ und Z die in Anspruch 1 genannte Bedeutung haben.

11. Verfahren zur Herstellung von 3-(Het)arylcabonsäurederivaten der allgemeinen Formel VI,



55 dadurch gekennzeichnet, daß man Epoxide der allgemeinen Formel IV,

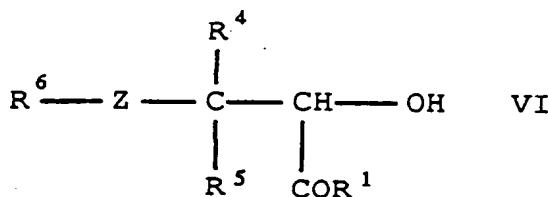


65 in der R¹, R⁴ und R⁵ die in Anspruch 1 genannte Bedeutung haben, mit Verbindungen der Formel V.

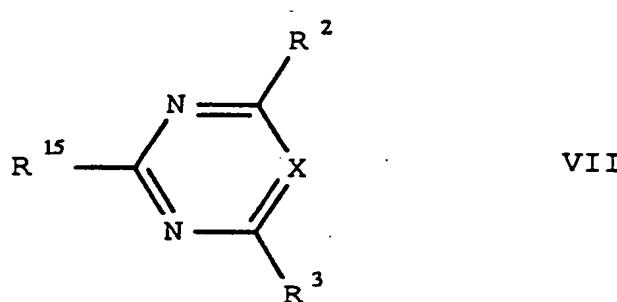
R⁶-ZH V

in der R⁶ und Z die in Anspruch 1 genannte Bedeutung haben, gegebenenfalls in einem inerten Lösungsmittel und/oder unter Zusatz eines geeigneten Katalysators, zur Reaktion bringt.

12. Verfahren zur Herstellung von 3-(Het)arylcarbonsäurederivaten der Formel I gemäß Anspruch 1, wobei Y Sauerstoff bedeutet, dadurch gekennzeichnet, daß man 3-Het(aryl)carbonsäurederivate der Formel VI,

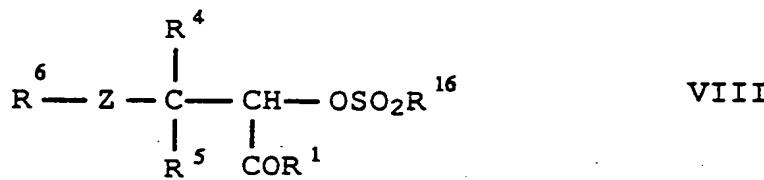


in der die Substituenten die in Anspruch 1 genannte Bedeutung haben, mit Pyrimidyl- oder Triazinylderivaten der allgemeinen Formel VII,

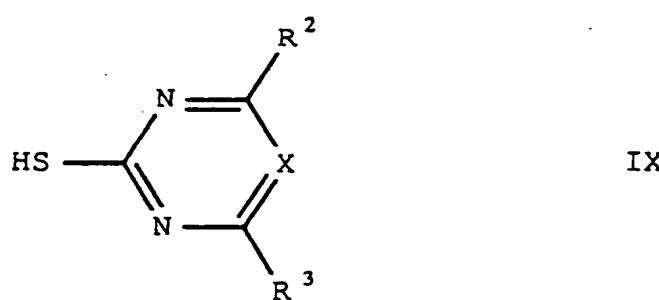


in der R¹⁵ Halogen oder R¹⁶SO₂- bedeutet, wobei R¹⁶ für C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl oder Phenyl steht, in einem inerten Lösungsmittel unter Zugabe einer geeigneten Base umgesetzt.

13. Verfahren zur Herstellung von 3-Het(aryl)carbonsäurederivaten der Formel I gemäß Anspruch 1, wobei Y Schwefel bedeutet, dadurch gekennzeichnet, daß man 3-Het(aryl)carbonsäurederivate der allgemeinen Formel VIII,



in der die Substituenten die in Anspruch 12 angegebene Bedeutung haben, mit Pyrimidyl- oder Triazinylthiolen der allgemeinen Formel IX,



in der R², R³ und X die in Anspruch 1 genannte Bedeutung haben, zur Reaktion bringt.